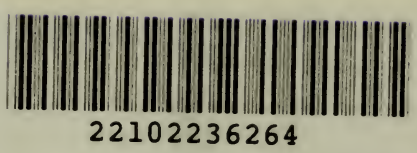
30 f


22102236264

Med
K22069

30.F.

CHECKED.

Gewerbehygiene.

Teil II.

Spezielle Gewerbehygiene.

Abteilung 3.

Hygiene
der
chemischen Grossindustrie.

Bearbeitet von

Dr. med. F. Goldschmidt,
Arzt in Nürnberg.

Chr. Heinzerling,
Dozent an der technischen Hochschule in Darmstadt.

Dr. Helbig,
Oberstabsarzt a. D. in Dresden.

Dr. E. Roth,
Regierungs- u. Medizinalrat in Oppeln.

Dr. med. Th. Weyl,
Privatdozent in Berlin.

Mit 38 Abbildungen im Text.

JENA,
VERLAG VON GUSTAV FISCHER.
1896.

Diese Abhandlungen bilden zugleich die **29. Lieferung** des

Handbuchs der Hygiene
herausgegeben von Dr. Theodor Weyl in Berlin.

ACHTER BAND. VIERTE LIEFERUNG.

31595 666

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. welMOmec
Call No. WA

HYGIENE DER CHEMISCHEN GROSSINDUSTRIE.

Inhaltsübersicht.

Seite

1. Medizinalstatistische Einleitung von Dr. E. Roth, Regierungs- und Medizinalrat in Oppeln 629
2. Anorganische Betriebe bearbeitet von Chr. Heinzerling, Dozenten an der technischen Hochschule in Darmstadt und Dr. Helbig, Oberstabsarzt in Dresden 643
3. Organische Betriebe bearbeitet von Dr. med. F. Goldschmidt in Nürnberg und Dr. med. Th. Weyl in Berlin 793

Register 899

HYGIENE DER CHEMISCHEN GROSSINDUSTRIE.

1. MEDIZINALSTATISTISCHE EINLEITUNG.

BEARBEITET

VON

Dr. E. ROTH,
REGIERUNGS- UND MEDIZINALRAT IN OPPELN.

Inhaltsübersicht.

Seite

Die Gefährdung der Arbeiter in chemischen Fabriken 629

Morbiditäts- und Mortalitätsstatistik der Arbeiter in chemischen Fabriken 630

Verletzungen und entschädigungspflichtige Unfälle in den Jahren 1886 bis 1894 in Deutschland 630

Verteilung der 1893 und 1894 angemeldeten Unfälle nach den Fabrikationszweigen in Deutschland 633

Oesterreichische Unfallstatistik für 1891—1893 634

Fürsorge für Arbeiter in chemischen Betrieben 636

Litteratur 637

Register 899

Die in der chemischen Industrie beschäftigten Arbeiter sind in den verschiedenen Gruppen derselben den mannigfachsten Gefahren und Schädlichkeiten unterworfen. Bald haben sie mit Stoffen zu manipulieren, welche wie Arsen, Blei, Quecksilber, Nitrobenzol, schon in kleinster Menge, bald wie Anilin, Karbolsäure u. a. erst in größeren Dosen giftig wirken. Bald drohen ihnen Gefahren durch die Dämpfe der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, der Salzsäure, Schwefel- und schwefligen Säure, des Chlors, des Phosphors, des Schwefelwasser- und Schwefelkohlenstoffes, der Flußsäure u. s. w., bald sind sie den chemisch und mechanisch wirkenden Staubarten des Chlorkalks, des Chroms, der Thomasschlacke u. a. ausgesetzt.

Wieder andere Arbeiter der chemischen Industrie haben unter der Einwirkung der Nässe oder hoher Hitzegrade und häufiger Temperaturwechsel zu leiden, während noch andere die Arbeiten in gezwungener Körperhaltung oder an Autoklaven, in welchen sich chemische Umsetzungen unter hohem Druck vollziehen, zu verrichten haben. Vergesellschaftet sind diese Schädlichkeiten mit den von den Maschinen, den Gerätschaften und dem Arbeitsmaterial, von explosiven, feuergefährlichen, heißen und ätzenden Stoffen drohenden Unfalls- und Explosionsgefahren.

Hierzu kommt die Schädigung, welche die in der Nähe der Fabriken wohnenden Arbeiter dadurch erleiden, daß sich gasförmige Ausdünstungen, feste und flüssige Abfälle der Anlagen der Luft und dem Erdboden mitteilen und zu Verunreinigungen derselben Anlaß geben.

Wichtig sind ferner hier wie in anderen Betrieben die Beschaffenheit der Arbeitsstätte und deren Bedeutung für das physische Wohl der Arbeiter, die aus dem Zusammensein vieler Menschen in geschlossenen Räumen resultierende Luftverschlechterung und deren Gefahren. Daneben ist von erheblicher Bedeutung die von dem Arbeiter geforderte Arbeitsleistung, insofern jedes Uebermaß an körperlicher oder geistiger Arbeit, wie es nicht selten mit einer zunehmenden Steigerung des Betriebes einhergeht, mag dasselbe durch eine übermäßig anstrengende Arbeit oder durch eine zu lange Arbeitsdauer veranlaßt sein, direkt oder indirekt schädigend auf den Organismus einwirkt.

Endlich bleibt zu berücksichtigen, daß in Bezug auf die größere oder geringere Erkrankungsdisposition, wie die Neigung, zu verunglücken, die soziale Lage des Arbeiters, insbesondere die Ernährungs- und Wohnungsverhältnisse, sowie die ge-

samte Lebensführung und die dadurch bedingte größere oder geringere Widerstandsfähigkeit von hervorragender Bedeutung ist.

Eine innerhalb gewisser Grenzen bleibende Anpassung und Gewöhnung an die Betriebsgefahren muß, wie die Erfahrungen in Bleifarben- und Quecksilberfabriken lehren, zugegeben werden. Vielfach beobachten wir hier, daß die älteren Arbeiter mehr verschont bleiben als die jüngeren Altersklassen, und dasselbe bestätigen die Erfahrungen, die bei Einatmung giftiger Gase, speziell der schwefligen Säure, gemacht wurden [1]. Aus England liegen Beobachtungen vor, nach denen Männer sowohl wie Frauen ihr ganzes Leben lang in Bleiweißfabriken gearbeitet haben, ohne jemals zu erkranken, während andererseits Fälle vorkommen, wo Leute, die nur wenige Monate mit den giftigen Stoffen in Berührung traten, an tödlicher Bleivergiftung zu Grunde gingen [2]. Immerhin ist der hierdurch bedingte Schutz nur ein relativer und zu einem Teil abhängig von dem Grade der Vorsicht, der seitens der betreffenden Arbeiter beobachtet wird.

Je nach der Heftigkeit und Dauer der Einwirkung eines oder mehrerer der genannten Faktoren sehen wir das Erkrankungsbild verschieden sich gestalten. Bald setzt die Schädigung heftig und plötzlich ein, den ganzen Organismus in Mitleidenschaft ziehend, bald entwickelt sich dieselbe schleichend und langsam, indem sie vorwiegend auf einzelne Organe beschränkt bleibt. In einer Reihe dieser Fälle sind es die Atmungsorgane, die den Einwirkungen namentlich der giftigen und reizenden Gase und Dämpfe oder den schädlichen Staubarten ausgesetzt, zunächst erkranken, bald sind es die Verdauungsorgane, die zuerst und vorwiegend befallen werden; in noch anderen Fällen betreffen die schädlichen Einwirkungen des Betriebes vornehmlich das Nervensystem und in wieder anderen sind das Auge, die Haut und die oberflächlichen Schleimhäute die zuerst affizierten Organe.

Neben den eigentlichen Arbeitern der chemischen Industrie sind noch diejenigen zu berücksichtigen, welche den viel ungefährlicheren Außendienst zu versehen haben, sei es, daß dieselben als Tischler, Schlosser, Träger, Fuhrleute, Wächter beschäftigt sind, oder im Bureaudienst thätig sind.

Da es bisher an einer umfassenden Morbiditäts- und Mortalitätsstatistik für die chemische Industrie fehlt, sind wir, um die Größe dieser Gefahren zu ermessen, auf diejenigen statistischen Unterlagen angewiesen, die sich speziell auf die Unfallsgefahr in den chemischen Betrieben beziehen.

Eine derartige Statistik steht uns bisher nur für die chemische Berufsgenossenschaft in Deutschland und die entsprechenden Betriebsgattungen in Oesterreich zur Verfügung, während die übrigen Kulturstaaten mit derjenigen Gesetzgebung, welche eine Statistik wie die hier interessierende zur Voraussetzung hat, sich meist noch im Rückstande befinden [3].

In den beiden folgenden Tabellen (S. 631 u. 633) sind die Ergebnisse der deutschen Statistik zusammengestellt.

Die erste Tabelle (S. 631) giebt die Zahl der in der chemischen Industrie während der Jahre 1886—1894 verletzten Personen, wobei neben der Gesamtheit der zur Anzeige gelangten Unfälle die entschädigungspflichtigen Unfälle nach Zahl, Alter und Ge-

Tabelle 1 (Deutschland).

Verletzte Personen, für welche im Laufe des Rechnungsjahres Entschädigungen von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie festgestellt worden sind.

	1894	1893	1892	1891	1890	1889	1888	1887	1886
Durchschnittl. Zahl der versich. Personen	111 432	107 036	103 020	101 134	98 391	91 446	85 169	82 011	78 428
a) Zahl, Alter und Geschlecht der Verletzten, für welche Entschädigungen festgestellt wurden:									
Erwachsene, männl.	684	639	565	598	590	489	421	450	270
„ weibl.	37	37	26	29	28	14	19	13	6
Jugendliche, männl.	21	6	7	12	8	6	8	6	2
(unter 16 J.) weibl.	4	1	2	3	1	4	—	1	—
Zusammen	746	683	600	642	627	513	448	470	278
Auf 1000 versicherte Personen kommen Verletzte	6,69	6,38	5,82	6,35	6,37	5,61	5,26	5,73	3,54
b) Gegenstände und Vorgänge, bei welchen sich die Unfälle ereigneten:									
Motoren, Transmissionen und Arbeitsmaschinen etc.	177	130	128	131	156	101	97	100	62
Fahrstühle, Aufzüge, Krahne, Hebezeuge	16	14	6	13	24	11	8	—	—
Dampfkessel, Dampfleitungen und Dampfkochapparate (Explosion und sonstige)	—	—	—	14	4	29	18	27	7
Sprengstoffe (Explosion von Pulver, Dynamit etc.)	20	39	28	28	19	25	43	38	30
Feuergefährliche, heifse u. ätzende Stoffe etc., Gase, Dämpfe etc.	123	121	100	107	112	70	64	90	52
Zusammenbruch, Einsturz, Herab- und Umfallen von Gegenständen	71	61	59	42	61	48	28	28	15
Fall von Leitern, Treppen etc., aus Luken etc, in Vertiefungen etc.	121	112	109	121	75	58	52	43	23
Auf- u. Abladen von Hand, Heben, Tragen etc.	87	63	76	81	73	69	54		
Fuhrwerk (Ueberfahren von Wagen und Karren aller Art etc.)	45	42	38	31	40	31	31	101	63
Eisenbahnbetrieb (Ueberfahren etc.)	8	21	11	10	9	9	6		
Schiffahrt und Verkehr zu Wasser (Fall über Bord etc.)	1	—	—	1	—	—	—		
Tiere (Stofs, Schlag, Bifs etc.) einschl. aller Unfälle beim Reiten	11	8	8	4	5	7	3		
Handwerkszeug und einfache Geräte (Hämmer, Aexte, Spaten, Hacken etc.)	18	17	15	15	6	10	7	43	26
Sonstige	48	55	22	44	43	45	37		
c) Folge der Verletzungen:									
Tod	87	79	78	84	92	79	76	74	71
Dauernde Erwerbsunfähigk. völlige	87	93	83	89	86	94	77	58	30
„ „ teilw.	488	482	404	428	423	313	268	289	135
Vorübergeh. Erwerbsunfähigkeit	84	29	35	41	26	27	27	49	42
Zahl d. entschädigungsberechtigten Hinterbliebenen der Getöteten									
Witwen	59	58	52	67	70	57	48	57	38
Kinder	83	122	120	162	160	130	102	113	87
Ascendenten	4	6	8	4	5	4	8	5	10
Zusammen	146	186	180	233	235	191	158	175	135
Zahl aller Verletzten, für welche im Laufe des Rechnungsjahres Unfallanzeigen erstattet wurden	5 227	5 242	4 841	4 489	4 216	3 952	3 460	3 309	3 020
Auf 1000 versich. Personen kommen Verletzte	46,91	48,97	46,99	44,39	42,85	43,22	40,63	40,35	38,51

schlecht der Verletzten, nach den Gegenständen und Vorgängen, bei welchen sich die Unfälle ereigneten, und nach den Folgen der Verletzung unterschieden sind[4].

Die zweite Tabelle (S. 633) zeigt, wie sich die Unfälle auf die einzelnen Kategorien der in der chemischen Berufsgenossenschaft beschäftigten Arbeiter verteilen. Diese zweite Tabelle bezieht sich auf das Verwaltungsjahr 1893 und 1894 und faßt die Zahlen, welche in der Statistik der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie[5] für jede der 8 bestehenden Sektionen der chemischen Berufsgenossenschaft angegeben sind, in eine einzige zusammen. Von einer Wiedergabe der Statistik der früheren Jahre, wie sie a. a. O. aufgestellt ist, wurde, da die Erhebungen der ersten Jahre hinter den späteren an Genauigkeit zurückstehen, Abstand genommen.

Auf je 1000 Vollarbeiter berechnet sich die Zahl der Unfälle in den einzelnen Sektionen für das Jahr 1894 folgendermaßen:

		Unfälle überhaupt	Entschädigungspflichtige Unfälle
Sektion	I	49,17	7,24
„	II	40,56	7,66
„	III	44,48	8,0
„	IV	46,80	7,0
„	V	40,27	5,42
„	VI	45,98	6,30
„	VII	75,66	5,70
„	VIII	32,21	3,69

Ein Vergleich der in der Tabelle 1 gegebenen Zahlen mit den in sämtlichen 64 gewerblichen Berufsgenossenschaften zur Anmeldung gelangten Unfällen ergiebt, daß die Unfallziffer, und zwar sowohl die Zahl der überhaupt zur Meldung gelangten Unfälle wie die Zahl der entschädigungspflichtigen Unfälle in der chemischen Berufsgenossenschaft das für die gewerblichen Berufsgenossenschaften gefundene Mittel überragt.

Die Zahl aller Verletzten, für welche Unfallanzeigen erstattet wurden, betrug nach der Statistik des Reichsversicherungsamts auf je 1000 Arbeiter:

	in sämtlichen gewerblichen Berufsgenossenschaften	in der chemischen Industrie
1890	30,28	42,85
1891	31,94	44,39
1892	32,49	46,99
1893	35,23	48,97
1894	36,37	46,91

Die Zahl der Unfälle, für welche Entschädigungen festgestellt worden sind, betrug auf je 1000 Arbeiter:

	in sämtlichen gewerblichen Berufsgenossenschaften	in der chemischen Industrie
1890	5,36	6,37
1891	5,55	6,35
1892	5,64	5,82
1893	6,03	6,38
1894	6,25	6,69

Bei einem Vergleich der deutschen mit der österreichischen Unfall-Statistik ist zu berücksichtigen, daß das österreichische Gesetz vom 28. Dezember 1887, betr. die Unfallversicherung der Arbeiter für den Beginn der Anspruchsberechtigung erwerbsunfähiger

Tabelle 2 (Deutschland).

Verteilung der angemeldeten Unfälle nach den Fabrikationszweigen.

Gruppe der Gewerbestatistik	1893 Anzahl der Vollarbeiter	1893 Gesamtzahl d. Unfälle	1893 Darunter entschädigungspflichtig erwerbsunfähig über 13 Wochen	1893 Darunter entschädigungspflichtig Tod	1893 Auf 1000 Arbeiter kamen Unfälle überhaupt	1893 Auf 1000 kamen m. Erwerbsunfähigkeit über 13 Wochen	1893 Arbeiter Unfälle mit tödlichem Ausgang	1894 Anzahl der Vollarbeiter	1894 Gesamtzahl d. Unfälle	1894 Darunter entschädigungspflichtig erwerbsunfähig über 13 Wochen	1894 Darunter entschädigungspflichtig Tod	1894 Auf 1000 Arbeiter kamen Unfälle überhaupt	1894 Auf 1000 kamen m. Erwerbsunfähigkeit über 13 Wochen	1894 Arbeiter Unfälle mit tödlichem Ausgang
IIIc 2 Salinen	2092	38	11	—	18,1	5,2	—	2071	46	9	2	22,2	4.3	0 9
VIIa Chemische Großindustrie	15167	1226	99	14	80.8	6,5	0,92	15540	1110	95	12	71,4	6,1	0,77
VIIb 6 Sonst. chem. Präparate	16135	677	86	7	41,9	5,3	0,4	6601	751	91	5	45.2	5,4	0,3
VIIc Apotheken	684	5	—	—	7,3	—	—	684	9	1	—	13.1	1,4	—
VIId 1 Farbenmaterialien	7111	279	45	10	39,2	6,3	1,4	7378	292	57	5	39.5	7,7	0,67
VIId 2 Bleistifte	126	4	—	—	31,7	—	—	127	5	3	—	39 3	2,3	—
VIId 3 Anilinfarben	11415	868	53	2	76.0	4,6	0,17	12583	865	64	7	68,7	5,08	0,55
VIId 4 Sonst. Steinkohlentheerderivate	1128	49	6	—	43,4	5,2	—	1179	96	13	3	81.4	11.0	2,5
VIIe 1 Pulverfabriken	2259	131	12	11	57,9	5,3	4,8	2289	133	7	6	58,09	3,06	2.2
VIIe 1 Sonst. Explosivstoffe	3727	148	17	5	39,7	4,5	1,5	4107	140	24	13	34.08	5.8	3.1
VIIe 2 Zündwarenfabriken	4974	99	20	1	19,9	4,02	0,2	5305	86	12	1	16,2	2,2	0,19
VIIf 1 Abfuhr- u. Desinfektions-Anstalten	283	4	1	—	14.1	3,5	—	299	9	2	—	30,1	6,7	—
VIIf 2 Künstliche Düngstoffe	7491	340	47	9	45.4	6.2	1,2	7875	372	71	14	47,2	9.01	1,7
VIIf 3 Abdeckereien *)	43	—	—	—	—	—	—	47	6	2	—	127.6	42,5	—
VIIIa 1 Holzkohlenfabriken	252	7	5	—	27,8	19,8	—	217	4	2	—	18 4	9 2	—
VIIIa 2 Harz- u. Pechgewinnung	252	19	2	—	75,3	7,9	—	282	17	1	—	60,3	3,5	—
VIIIc 1 Talgschmelze, Seifensiederei	6317	234	29	1	37,0	4,6	0,15	6448	258	34	3	40,6	5,2	0,46
VIIIc 2 Stearin- u. Wachskerzen	1591	81	5	—	50,9	3.1	—	1474	49	8	—	33,2	5.4	—
VIIIe 1 Kohlenteer-Schwelerei	2156	172	13	3	79,7	6,0	1,4	2174	164	9	4	75.4	4,1	1,8
VIIIe 2 Teerbrennerei	738	17	2	1	23.0	2.7	1,4	610	17	3	1	27.7	4 8	1,6
VIIIc 3 Aetherische Oele	1730	32	5	1	18.4	2,8	0,6	1697	45	8	—	26,5	4.6	—
VIIIe 4 Firnisse und Kitte	5086	173	29	4	34,0	5,7	0,7	5344	174	25	1	32,5	4 6	0,18
Xa 3 Dachpappenfabriken	1366	83	10	1	60,7	7,2	0,7	1595	95	11	—	59.5	6,9	—
Xc 3 Gummiwarenfabriken	9458	330	33	—	34,9	3,4	—	9896	313	43	1	31,6	4 3	0,10
XIa Imprägnierungsanstalten	589	71	10	—	120,5	16,9	—	611	61	7	1	99,8	11,4	1,6
XIIc 3 Mineralwässer	3836	153	38	2	39,8	9,9	0,52	3909	144	35	5	36,8	8.9	1,2
Sa.:	106006	5242	588	72	48,97	5,55	0,68	110348	5261	637	84	47,21	5,77	0,76
						zusammen 12.59 Proz. der angemeld. Unfälle.							zusammen 13,75 Proz. der angemeld. Unfälle.	

*) Die kleine Zahl der in dieser Kategorie beschäftigten Arbeiter erklärt die außerordentliche Differenz der beiden Jahre.

Verletzter nur eine vierwöchentliche Carenz normiert gegenüber der 13-wöchentlichen in Deutschland. Auch zeigt der Umfang der chemischen Berufsgenossenschaft in beiden Ländern eine verschiedene Umgrenzung, insofern in Oesterreich die Erzeugung von Heiz- und Leuchtstoffen, von Oelen und Fetten und die Betriebe für Beheizung und Beleuchtung eine besondere Betriebsgruppe bilden und außerdem die Erzeugung von Gummi, Guttapercha und Celluloid eine besondere Betriebsgattung darstellt, während die deutsche Statistik neben der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, zu der auch Gummiwarenfabriken, Erzeugung von Oelen und Fetten und Leuchtstoffen gehören, nur die Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke unterscheidet.

Die nachfolgende Tabelle 3 (S. 635) bringt die Ergebnisse der österreichischen Unfallstatistik für die Jahre 1891—1893 nach den einzelnen hierher gehörigen Betriebsgattungen zur Darstellung[6]. Auch hier macht sich neben einer Zunahme der Unfälle im allgemeinen (der Unfallanzeigen) eine Zunahme der entschädigungspflichtigen Unfälle in den meisten Betriebsgattungen bemerklich.

In demselben Zeitraum stieg in Oesterreich die Zahl der Unfallsanzeigen in sämtlichen Betriebsgattungen von 24,8 auf je 1000 Vollarbeiter im Jahre 1891 auf 34,9 im Jahre 1893, die Zahl der entschädigungspflichtigen Unfälle von 10,25 auf 1000 Vollarbeiter im Jahre 1891 auf 10,54 und 11,59 in den Jahren 1892 und 1893.

Bezüglich der Erkrankungshäufigkeit der Arbeiter ergiebt sich aus den Tabellen von Grandhomme[7], daß die Erkrankungen und speziell diejenigen der Atmungsorgane in den letzten Jahren zugenommen haben.

Es betrugen im Durchschnitt der Jahre 1883 bis 1892 die aus dem Prozentsatz der erkrankten Arbeiter, der durchschnittlichen Dauer der einzelnen Erkrankung und der Anzahl der auf jeden Arbeiter fallenden Krankentage berechneten Mittelzahlen

in der Farbenfabrik	8,72	im Baufach	8,18
„ „ Alizarinfabrik	8,47	bei den Handwerkern	7,36
„ „ Säurefabrik	8,67	„ „ Hofarbeitern	6,92
„ „ mechanischen Werkstätte	7,49		

Was die einzelnen Erkrankungsformen betrifft, so waren an der Gesamtzahl der Erkrankungen die Verletzungen mit 25,7 Proz., darunter am häufigsten Verbrennungen, demnächst Kontusionen und Wunden, die Erkrankungen der Verdauungsorgane mit 17,9 Proz., der Atmungsorgane mit 14,7 Proz., der Haut und des Zellgewebes mit 10,8 Proz. und allgemeine Ernährungsstörungen mit 10,5 Proz. beteiligt. — Die Sterblichkeit der Arbeiter betrug in dem Decennium 1883/92 7 auf 1000 gegenüber 4,2 Proz., im Zeitraum 1874/82. Wenn der Verf. diese Steigerung daraus zu erklären sucht, daß das Durchschnittsalter inzwischen ein höheres geworden ist, da der Wechsel überwiegend unter den jüngeren Altersklassen stattfand, sowie daraus, daß in letzter Zeit auch Arbeiter von 40 und mehr Jahren zur Arbeit angenommen wurden, was früher nicht geschah, so ist hierbei der Anteil, den die Steigerung des Betriebes an sich bei gleichbleibender Arbeitszeit an der Erhöhung der Morbidität und Mortalität gehabt hat, außer Rechnung geblieben.

Tabelle 3 (Oesterreichische Unfallstatistik).

Betriebsgattung	1891					1892					1893				
	Zahl der versicherten Vollarbeiter	Auf 1000 Vollarbeiter entfielen				Zahl der versicherten Vollarbeiter	Auf 1000 Vollarbeiter entfielen				Zahl der versicherten Vollarbeiter	Auf 1000 Vollarbeiter entfielen			
		Unfallsanzeigen	Unfälle, welche zur Folge hatten				Unfallsanzeigen	Unfälle, welche zur Folge hatten				Unfallsanzeigen	Unfälle, welche zur Folge hatten		
			vorübergehende, über 4 Wochen dauernde	dauernde	Tod			vorübergehende, über 4 Wochen dauernde	dauernde	Tod			vorübergehende, über 4 Wochen dauernde	dauernde	Tod
			Erwerbsunfähigkeit					Erwerbsunfähigkeit					Erwerbsunfähigkeit		
1. Chemische Großindustrie	4926	15,8	4,4	1.6	1,2	5599	19.6	5,04	0,9	0,18	6261	24,2	7,19	3,67	0,8
2. Erzeugung von chemischen und pharmazeutischen Präparaten	963	14,5	5.19	1,04	2.08	1074	13,0	4,6	0,9	—	1076	26,9	8,3	2,7	—
3. Erzeugung von Farbmaterialien und Farben	2305	18,6	6 9	1,7	0 4	2135	14 9	3,2	1,8	—	2258	23,4	4,8	2,2	0,4
4. Erzeugung von Teer und Harzen	824	43,6	12,1	1,21	—	978	43,9	11.2	4,0	1,0	1068	60,8	15,9	1,87	1,87
5. Erzeugung von Explosionsstoffen und Zündwaren	6074	11,0	3,6	1,3	0,4	6071	14,1	4,1	1.1	1.1	6754	15,4	5,0	1,6	0,3
6. Verarbeitung von Abfällen und Erzeugung von Kunstdünger	2378	18,9	7,5	1,6	0 4	1957	22 4	3,5	1,0	2 0	2172	36,8	5,9	3,6	0,9
7. Erzeugung von Heiz- und Leuchtstoffen	8692	27,6	7,8	0,81	1,6	8577	36 2	6,6	2 3	0,8	9095	47,0	9,4	2,5	0,6
8. Erzeugung von Oelen und Fetten	2425	27,6	7,8	0,82	—	2418	32,7	7,8	4,1	—	2363	34,7	8,0	2,1	1,2
9. Erzeugung von Gummi, Guttapercha, Celluloid	2100	19,0	4,7	3,3	0,4	2245	43.2	6,6	0.8	—	2522	63,0	5.9	1,1	—

Was die Beseitigung der Gefahren in der chemischen Industrie im allgemeinen betrifft, so haben Aufsichtsbehörden wie Unternehmer im Laufe der letzten Jahre es sich angelegen sein lassen, denselben nach Möglichkeit zu begegnen. Hierher gehören zunächst die einschlägigen gesetzlichen und administrativen Bestimmungen, bezüglich deren auf des Verf. „Allgemeine Gewerbehygiene und Fabrikgesetzgebung" Bd. 8 dieses Handbuches sowie des Herausgebers „Die Gebrauchsgegenstände im Anschluß an die Gesetzgebung des Deutschen Reichs und an die der übrigen Kulturstaaten," Bd. 3 dieses Handbuches verwiesen wird, sowie auf die ausführlichen „Allgemeinen Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie" [8].

In einzelnen Industriezweigen ist man in den letzten Jahren mit Erfolg bemüht gewesen, statt giftiger Materialien giftfreie zur Verwendung zu bringen. So findet die Thatsache, daß in Deutschland die Phosphornekrose von Jahr zu Jahr seltener geworden ist und in den letzten Jahren nur noch ganz vereinzelte Fälle zur Kenntnis der Gewerbeaufsichtsbeamten gelangt sind, während in anderen Ländern, sowohl in Oesterreich wie der Schweiz, Fälle von Phosphornekrose noch immer verhältnismäßig häufig vorkommen, darin seine Erklärung, daß der gelbe Phosphor in der Zündholzfabrikation in Deutschland fast gänzlich durch den amorphen Phosphor verdrängt ist. Daß aber auch gegenüber dem roten Phosphor Vorsicht geboten ist, lehren eine Reihe von Untersuchungen, namentlich Kobert's. Auch bezüglich des Bleies ist es in verschiedenen Industriezweigen gelungen, an die Stelle bleihaltiger Farben, Glasuren etc. bleifreie zu setzen.

In anderen giftigen Betrieben sehen wir die Unternehmer vielfach bemüht, an die Stelle der Handarbeit Maschinenbetrieb zu setzen, wie solches in den letzten Jahren mit Erfolg in Chlorkalkfabriken bei dem Entleeren der Chlorkammern, bei dem Aufschließen der Phosphate mit Schwefelsäure und anderweitig geschehen ist. Hierdurch in Verbindung mit einer Absaugung der gesundheitsschädlichen Gase und Dämpfe gelingt es, dieselben dem Bereich der Arbeiter zu entziehen. Wo dies nicht ausführbar, wurden giftige Materialien vielfach auf nassem Wege verarbeitet, um so einer Verstäubung und einer Einatmung derselben durch die Arbeiter entgegenzuwirken.

Daß von wesentlichster Bedeutung in den chemischen Betrieben die Reinhaltung und Erneuerung der Luft in den Arbeitsräumen ist, wurde, wie aus den Berichten der Aufsichtsbeamten hervorgeht, auch seitens der Arbeitgeber mehr und mehr anerkannt.

Unter den Maßnahmen der individuellen Prophylaxe steht obenan die Durchführung möglichster Reinlichkeit und Reinhaltung des Körpers durch Darbietung von Waschgelegenheiten, Bädern, Gurgelungen, durch vorzuschreibenden Kleiderwechsel und Bereitstellung von Umkleideräumen, durch Verbot des Genusses von Speisen und Getränken in Fabrikräumen und Bereitstellung entsprechender Speiseräume. Hierher gehört weiter eine strenge ärztliche Ueberwachung der Arbeiter in chemischen Fabriken und damit verbunden ein Arbeitswechsel, der es ermöglicht, erkrankte oder besonders disponierte Arbeiter anderen Betriebsabteilungen zu überweisen. — Von speziellen persönlichen

Ausrüstungsgegenständen kommen endlich auch hier in einzelnen gefährlichen Betrieben das Anlegen von Respiratoren oder Mundschwämmen, von Schutzbrillen, Handschuhen etc. in Frage.

Nicht genügend gewürdigt ist bisher die Bedeutung der Bereitstellung eines erfrischenden, zum Genuß anregenden Trinkwassers in den Fabrikbetrieben im allgemeinen; je bequemer ein solches für die Arbeiter erreichbar und je erfrischender dasselbe ist, um so besser erfüllt es seinen hygienischen Zweck, den Arbeiter von anderen anregenden, aber gesundheitsschädlichen Genußmitteln zurückzuhalten.

Was endlich die Unfälle betrifft, so machte sich von seiten der Arbeitgeber fortschreitend das Bestreben geltend, dieselben durch Erhöhung der Feuersicherheit, durch Verbesserung der Beleuchtung etc., sowie durch Herstellung von Schutzvorrichtungen zu verhüten und die bei den Revisionen gefundenen Mängel zu beseitigen. Daneben bilden sorgfältige Beaufsichtigung und genaue Arbeitsvorschriften in den meisten Fällen das beste Mittel, den Unfällen vorzubeugen.

1) **K. B. Lehmann**, *Experimentelle Studien über den Einfluſs technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus, Archiv für Hygiene* 18. *Bd.* 180.

2) *Report of the Chief Inspector of Factories and Workhops of Her Majesty's Principal Secretary of State etc. for the year ending* 31. *October* 1892, *S.* 313. *London, Eyre and Spottiswoode* (1893).

3) **Boediker**, *Die Arbeiterversicherung in den europäischen Staaten, Leipzig* 1895.

4) *Amtliche Nachrichten des Reichsversicherungsamts*, 2.—10. *Jahrgang, Berlin, Verlag von A. Asher & Co.*

5) *Jahresberichte über die Verwaltung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. — Für die freundliche Ueberlassung der Berichte ist der Herausgeber dem Herrn Direktor Wenzel zu besonderem Dank verpflichtet. Die Zahlen zeigen sowohl bezüglich der Gesamtzahl der Unfälle, wie der entschädigungspflichtigen geringe Abweichungen von den der Statistik des Reichsversicherungsamtes zu Grunde liegenden Zahlen.*

6) *Die Gebarung und die Ergebnisse der Unfallstatistik der auf Grund des Gesetzes vom* 28. *Dezember* 1887 *betr. die Unfallversicherung der Arbeiter errichteten Unfallversicherungsanstalten in den Jahren* 1891, 1892 *und* 1893. *Vom Minister des Innern dem Reichsrate mitgeteilt in Gemäfsheit des* § 60 *des cit, Gesetzes, Wien, aus der kaiserl. königl Hof- und Staatsdruckerei* (1893, 1894, 1895). *Das Material der österreichischen Statistik verdankt der Verf. dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Dr. Netolitzki, Sekretärs im Ministerium des Innern in Wien.*

7) **Grandhomme**, *Die Fabriken der Aktiengesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a./M. in sanitärer und sozialer Beziehung*, 3. *Aufl., Frankfurt a/M.* 1893.

8) *Reichsanzeiger vom* 27. *Oktober* 1888. *Hier finden sich allgemein gehaltene Bestimmungen über Reinhaltung der Luft in den Arbeitsräumen und Betriebstätten, über Beleuchtung der Räume, über Verhütung von Feuersgefahr u. s. w. Abgedruckt in dies. Handb.* 8. *Bd.* 758.

HYGIENE DER CHEMISCHEN GROSSINDUSTRIE.

2. ANORGANISCHE BETRIEBE.

BEARBEITET

VON

Dr. HEINZERLING,

PRIVATDOZENTEN AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DARMSTADT.

MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT.

Inhaltsübersicht.

Seite

1. Schwefel 643
Litteratur 644
2. Schwefelwasserstoff 644
Litteratur 645
3. Schweflige Säure 646
Litteratur 648
4. Schwefelsäure 648
Fabrikordnung der United Alkali Co. 652
Unfallverhütungsvorschriften für das Auspacken von Gay-Lussac-Türmen 653
Litteratur 654
5. Schwefelkohlenstoff 654
Litteratur 656
6. Soda, Salzsäure und Chlorkalk 657
Soda und Salzsäure 657
Aetznatron 659
Sodarückstände 661
Salzsäure 662
Chlor und Chlorkalk 663
Fabrikordnung der United Alkali Co. für Sulfatarbeiter 667
Fabrikordnung der United Alkali Co. für Chlorkalkarbeiter 668
Litteratur 668
7. Kalisalze 668
Litteratur 671
8. Ammoniak und Ammoniaksalze 672
Litteratur 673
9. Salpetersäure 674
Litteratur 676
10. Sprengstoff-Industrie 677
Schießpulver 677
Andere Explosivstoffe 680
Knallquecksilber 681
Schießbaumwolle 683
Rauchloses Pulver 685
Nitroglycerin und Dynamite 685
Unfallverhütungsvorschriften für Sprengstofffabriken 690
Litteratur 701
11. Chrompräparate 702
Litteratur 705

Seite
12. Alaun und andere Aluminiumverbindungen 706
Litteratur 707
13. Fabrikation der künstlichen Dünger (Superphosphat und Thomasschlacke) 707
Litteratur 710
14. Ultramarin 710
Litteratur 711
15. Cement 711
Litteratur 712
16. Blei und Bleiverbindungen 712
Symptome der Bleivergiftung 714
Verarbeitung des Bleis 717
Reichsgesetz betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen 720
Bleiglätte und Bleimennige 721
Bleiweißfabrikation 722
Andere Bleiverbindungen 729
Reichsgesetz betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben . . 730
Bekanntmachung des Bundesrats betr. die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben und Bleizuckerfabriken 732
Entwurf einer Bekanntmachung betr. die Einrichtung und den Betrieb von Buchdruckereien und Schriftgiefsereien 734
Litteratur 735
17. Kupfer und Kupferverbindungen 737
Litteratur 741
18. Quecksilber und Quecksilberverbindungen 741
Litteratur 744
19. Zinn, Zinnverbindungen, Zinnbleilegierungen 744
Litteratur 746
20. Verarbeitung des Silbers 746
Litteratur 747
21. Arsenpräparate 747
Litteratur 753
Phosphor 765
22. Antimonverbindungen 753
Litteratur 754
23. Zink und Zinkverbindungen 757
Litteratur 757
24. Eisensalze 758
Litteratur 758
Allgemeine Unfallverhütungs-Vorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie 758
Register 899
Verzeichnis der Abbildungen 910

1. Schwefel.

Die Gewinnung des Schwefels aus den schwefelhaltigen Erden, in welchen er gediegen vorkommt, geschieht hauptsächlich in Sicilien nach einem ziemlich rohen Verfahren, bei welchem der Schwefel aus dem Erze durch die beim Verbrennen eines Teils des Schwefels selbst erzeugte Hitze ausgeschmolzen wird. Man hat zwar versucht, diese rohe Methode — wobei nicht allein fast die Hälfte des Schwefels verloren geht, sondern auch die Umgebung durch schweflige Säure verpestet wird — zu verbessern, indem man den Schwefel durch gespannte Wasserdämpfe wieder ausschmelzen oder überdestillieren oder ihn mit Schwefelkohlenstoff[1] extrahieren wollte, doch scheinen diese Methoden noch keinen allgemeinen Eingang gefunden zu haben.

Von den übrigen, weniger wichtigen Schwefelgewinnungsmethoden seien hier noch erwähnt: die Gewinnung aus Schwefelmetallen (Kiesen), aus schwefelsauren Salzen (Gyps, Schwerspat), aus Gasreinigungsmasse und aus Sodarückständen. Die Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen wird bei der Sodadarstellung besprochen.

Ueber die gesundheitsschädlichen Einwirkungen bei der Schwefelgewinnung sind wenig litterarische Nachweise vorhanden. Der Schwefelstaub soll reizend auf die Augen wirken und zu Augenentzündungen führen, es sollen z. B. die Arbeiter, welche das Bestreuen der Weinstöcke gegen Pilzkrankheit (Oidium Tuckeri) mit Schwefel ausführen, häufig an Augenentzündungen[2] leiden. Es werden daher dichtanschließende Brillen als Schutzmittel empfohlen.

Von anderer Seite[3] wird dagegen hervorgehoben, daß ein Arbeiter, der in einem geschlossenen, mit schwefelstaubhaltiger Luft erfülltem Raume mehrere Jahre beschäftigt war, und früher ein hochgradiges Lungenleiden mit mehreren Blutstürzen gehabt hatte, sich nach längerer Beschäftigung in dieser Luft von allen Beschwerden frei fühlte.

Sicher ist, daß die bei der Gewinnung des Schwefels in Sicilien beschäftigten Arbeiter durch ihre blasse, fahle Gesichtsfarbe und ihren jammervollen Ernährungszustand auffallen. Wie weit hierbei chemische Einwirkungen eine Rolle spielen, wie weit die gezahlten Hungerlöhne, ist schwer zu entscheiden (Th. Weyl[4]).

Der Schwefel findet Verwendung bei der Darstellung von Schießpulver, Feuersätzen, Zündhölzern, Kitten, pharmazeutischen und technischen Präparaten, von schwefliger Säure in ihren zahlreichen industriellen Anwendungen, zum Vulkanisieren des Kautschuks, als Mittel gegen die Traubenkrankheit u. s. w.

1) *Wagners Jahresb.* (1862) 199, (1877) 283; **Nawratil**: *Dingler* 229, 287 *u. Cl.* **Winkler**: *Dingler* 228, 366.
2) **Eulenberg**, *Handb. d. öff. Gesundheitswesens* 2. *Bd.* 770.
3) *Amtl. Berichte d. m. d. Beauf. v. Febr. betr. Beamten* (1888) 193.
4) **Th. Weyl**, *Private Mitteilungen an den Verfasser, vergl. auch dies. Handb.* 8. *Bd.* 338.

2. Schwefelwasserstoff SH_2 [1].

Die Herstellung des Schwefelwasserstoffes zu industriellen Zwecken geschieht durch Zersetzung von einfach Schwefeleisen durch Schwefelsäure $FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$. Die Entwickelungsapparate arbeiten entweder mit oder ohne Druck; letztere sind vorzuziehen, da bei undichten Apparaten mit Druck große Mengen Gas rasch entbunden werden, die zu Vergiftungen Anlaß geben können.

Industrielle Verwendung findet der SH_2 zur Ausfällung von Kupfer, Arsen, in der Kobalt- und Nickelindustrie, bei Verarbeitung der Röstrückstände von kupfer- und silberhaltigen Pyriten, zum Ausfällen des Silbers und Kupfers, zur Darstellung des Antimonzinnobers, zur Darstellung von Musivgold auf nassem Wege und nach Popper zur Herstellung von Zündhölzchen mit blankem metallisch glänzendem Kopf[1,2], zur Befreiung der Schwefel- und Salzsäure von Arsen; früher wurde er auch in der Kattundruckerei zur Herstellung einer gelben Farbe mit Arsenverbindungen und auch zum Bleichen von Zeugen benutzt. In neuester Zeit ist er zur Reduktion von Chromsäure bei der Darstellung des chromgaren Leders empfohlen worden.

Als Neben- oder Zersetzungsprodukt tritt der SH_2 auf bei der Verbreitung und freiwilligen Zersetzung der Sodarückstände bei der Darstellung des Permanentweiß (blanc fixe, Baryumsulfat, $BaSO_4$); bei der Fabrikation von Ammoniumsulfat aus Gaswasser; beim Auflösen von schwefelhaltigen Metallen und manchen anderen chemischen Prozessen. In Verbindung mit anderen Fäulnisgasen entwickelt er sich in schlechtgespülten Abzugskanälen großer Städte, mangelhaft ventilierten Abtrittsgruben, in der Lohgeberei bei Benutzung des Gaskalkes oder Schwefelnatriums zum Enthaaren, in Knochenwerken, in Leimsiedereien, bei der Darmsaitenfabrikation (Maceration der Schafdärme) und bei der Flachsröstung. Im Freien tritt er in Quellen auf, und in den Kalisalzbergwerken [2].

Im allgemeinen sind Schwefelwasserstoffvergiftungen nicht sehr häufig; sie werden meist durch zufällige Unglücksfälle hervorgerufen. Am häufigsten sind sie beobachtet worden bei Arbeitern, die in Abtrittsgruben [3], Cloaken [1,2] und Abzugskanälen [1,1] beschäftigt waren. Seltener sind Vergiftungen mit Schwefelwasserstoff bei der Schwefelgewinnung aus Sodarückständen beobachtet worden.

Die akuten Vergiftungen, die durch große Mengen von Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden, können ohne alle Vorboten auftreten. Der Arbeiter stürzt während der Einatmung plötzlich zu Boden und verharrt längere oder kürzere Zeit in einem asphyktischen Zustande. In weniger stürmisch verlaufenden Fällen klagt der Kranke [4] zuerst über Magenbeschwerden, Uebelkeit, faulig riechenden Ructus, welchen Symptomen bald Schwindelgefühl und Kopfschmerzen folgen. Bei fortdauernder Inhalation treten dann Krämpfe ein, die in kurzer Zeit zu einen asphyktischen Zustand führen.

Bei der chronischen Vergiftung zeigt sich zuerst allgemeine

Schwäche, Abgeschlagenheit, völliges Darniederliegen der Verdauung, belegte Zunge, übelriechender Atem und verlangsamter Puls. Bei einzelnen Personen stellen sich Durchfälle, die mehrere Tage anhalten können und von Opium nicht beeinflußt werden, in anderen Fällen eine hartnäckige Bronchitis ein. Nicht selten tritt Reizung der Konjunktiva ein, die man bei der Pariser Egoutiers häufig beobachtet hat und mit dem besonderen Namen „la mite" belegt hat. Auch nervöse Nachkrankheiten sind nach akuter Schwefelwasserstoffvergiftung beobachtet worden[8].

Ueber die Wirkung des Schwefelwasserstoffes sind die Ansichten noch geteilt; während J. Belky[5] in neueren Arbeiten noch die Ansicht vertritt, daß der Schwefelwasserstoff reduzierend auf das Oxyhämoglobin des Blutes wirke und dadurch giftige Wirkung zustande komme, führt Pohl[6] die Wirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Bildung von Schwefelkalium zurück, das nach seinen Versuchen äußerst giftig sein soll. Eine wesentliche Bedeutung kommt nach Pohl bei dieser Vergiftung weder der reflektorischen Erregung des respiratorischen und vasomotorischen Centrums, noch der Sauerstoffentziehung zu. — Die Mehrzahl der neueren Forscher[7] scheint jedoch zu der Ueberzeugung gekommen zu sein, daß bei Schwefelwasserstoffvergiftungen nicht die Blutveränderungen die Ursache der Vergiftung sind. Als wesentlichster Faktor wird vielmehr die Lähmung wichtiger cerebrospinaler Centren angesehen. Bei Tieren, selbst Kaltblütern, kann nach Harnack[13] ein chronischer Krampf nach Schwefelwasserstoffvergiftung erfolgen.

Die gefährliche Wirkung des Schwefelwasserstoffes erhellt auch aus einem Anfangs der 80er Jahre in einer Fabrik in Bieberich a. Rh. vorgekommenen Fall[10], bei welchem ein Chemiker und 2 Arbeiter bei der Darstellung eines organischen Präparates verunglückten, weil es ihnen nicht gelang, den Verschluß eines Montejus, in dessen Innern sich SH_2 entwickelte, zu schließen. Von den drei Verunglückten konnte nur einer mit Mühe gerettet werden, da die zu Hilfe Eilenden sämtlich beim Betreten des betr. Raumes bewußtlos wurden.

Umfassende Versuche über die Mengen von Schwefelwasserstoff, die in der Luft nachteilige Wirkungen haben, ergaben nach Lehmann[8] und seinen Schülern, daß 0,01 Proz. der höchste Wert sei, der für längere Zeit ertragen werden könne. Für kürzeren Aufenthalt bis zu 2 Stunden fand er die höchste Grenze bei 0,02—0,03 Proz.; für die Fabrikpraxis dürfte ein Gehalt von 0,01 Proz. sehr gefährlich wirken. Bei Aufenthalt in einem Raume von 0,532 Proz. sollen nach Greulich in kurzer Zeit intensive Vergiftungserscheinungen auftreten. Peyron[9] fand, daß Hunde in einer Luft mit 0,2 Proz. SH_2 rasch zu Grunde gingen.

Zur Rettung der mit Schwefelwasserstoff Vergifteten wird die künstliche Einatmung von Sauerstoff empfohlen[14]. Chlorgas, das zu gleichem Zweck früher schon empfohlen wurde, muß sehr vorsichtig angewandt werden.

Ueber Schwefelwasserstoff vergl. auch: Hygiene der Berg- u. Hüttenarbeiter in diesem Bande S. 266, 308, 336, 445, 448, 550.

1) **Orfila**, *Toxikologie* (1854) 618. — **Amelung**, *Beiträge zur Lehre von der Wirkung des Schwefelwasserstoffgases, Inaug.-Diss. Marburg* 1858. — **Falk** *u.* **Amelung**, *Deutsche*

Klinik (1864) 36—41, (1865) 17, 18, 21, 25, 27, 29, 31, 33. — **Eulenberg**, *Gewerbehygiene* (1865) 142 *u.* 260. — **Kaufmann** *u.* **Rosenthal**, *Ueber die Wirkungen des Schwefelwasserstoffes auf den tierischen Organismus, Reichert's Arch.* (1864) 659 *ff.* — **Diakonow**, *Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das Blut, Med.-chem. Untersuchung von Hoppe-Seyler* (1867) 2. *H.* 251. — **Tamassia, Arrigo**, *Ueber die giftige Wirkung des Schwefelwasserstoffes, Riv. sperim. di freniatria e di med. leg.* (1880) *Vol.* 4, 357. — **Layet-Meinel**, *Allg. u. spec. Gewerbepathologie und Gewerbehygiene, Erlangen* 1877, 90, 100, 119 *u. a. m.*

2) **Wagner-Fischer's** *Jahresber.* (1887) 490.

3) **de Pietra-Santa**, *Ueber den Einfluſs der Kloakenemanationen, l'Union* (1858) 78—80. — **Murchison** *u.* **Budd**, *Ueber Fieber durch Kloakeninhalation, Lancet II*, 26, *S.* 729, *Okt.* 1865. — **Harbodt**, *Ueber Mephitis, Vortrag, Berl. klin. Wochenschr.* (1871) 8. *Bd. No.* 25. — **Bricheteau, Chevallier** *et* **Furnary**, *Ueber das Gewerbe der Kloakenfeger, Ann. d'hyg. publ., Juillet* 1842 *etc.* — *Vergl. auch die unter* 11) *angegebene Litteratur.*

4) **Hirt** *in Ziemssen's Handb. d. Hyg.* (1882) 57.

5) **Belky**, *Virch. Arch.* (1886), *Chem. Centralbl.* (1886).

6) **Pohl**, *Arch. f. exper. Pathol.* 22. *Bd.* 1.

7) *Jahrb. II zu Eulenburg's Real-Encykl.*

8) **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* 14. *Bd.* 135. — **Lorenz Greulich**, *Neue Studien über die Giftigkeit des inhalierten Schwefelwasserstoffes, Hannover* 1893.

9) **Peyron**, *Compt. rend. sc. biol.* (1886) 515.

10) **W. Sonne**, *Privatmitteilung.*

11) **Blasius**, *dies. Handb.* 2. *Bd.* 1. *Abt.* 33 *u.* 61; **Büsing**, *a. a. O.* 187, 217 (*Litteratur*), 243 (*Litteratur*) 230; *ferner Verhandl. d. hyg. Kongr. in Stuttgart* 1895.

12) *Vergl.* **Villaret** *in Albrecht's Handb. d. prakt. Gewerbehyg.* (1894) 104.

13) **Harnack**, *Arch. f. exper. Pathol.* (1894) 34. *Bd.* 1. *H.*

14) **W. Jurisch**, *Ueber die Gefahren der Arbeiten in den chemischen Fabriken* 57, *Berlin* 1895.

3. Schweflige Säure (Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid) SO_2.

Das Hydrat der schwefligen Säure SO_3H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Die Darstellung derselben ist bei der Schwefelsäurefabrikation (s. u.) besprochen. Sie wird in wässeriger Lösung, in Form von saurem schwefligsaurem Kalk, sowie komprimiert in eisernen Flaschen in den Handel gebracht.

Als Nebenprodukt tritt die schweflige Säure auf bei verschiedenen Hüttenprozessen (vergl. S. 445, 448, 514, 534, 549), ferner bei der Glas-, Ultramarin- und Düngerfabrikation (s. d.), beim Verbrennen stark schwefelhaltiger Kohle in den Rauchgasen (S. 533), bei der Reinigung des Petroleums (s. d.), bei Herstellung von chromgarem Leder nach dem Schultz'schen Verfahren u. s. w.

Verwendung findet sie hauptsächlich zur Konservierung des Hopfens, des Weines und der eingekochten Früchte, zur Saturation in der Rübenzuckerfabrikation; früher diente sie auch zur Konservierung von Nahrungsmitteln, zu der sie aber wohl in neuerer Zeit kaum noch angewendet wird, weil sie unwirksam ist. Ferner wird sie benutzt zum Bleichen von Wolle, Seide, Stroh und Korbgeflechten von Schwämmen und zum Desinfizieren (s. o.), zum Extrahieren von Fetten und bei Kälteerzeugungsmaschinen: hier als kondensiertes Gas. Auch zum Reinigen von Bier- und Weinfässern ist sie brauchbar. Als saurer schwefligsaurer Kalk findet sie eine sehr wichtige Anwendung zur Herstellung der Sulfitcellulose.

Die Wirkung der schwefligen Säure auf den menschlichen Organismus besteht zunächst in einer Reizung der Respirationsorgane, mit stechendem Gefühl in der Nasenschleimhaut, Kratzen im Halse und heftigem Husten verbunden. Dieser heftige Reiz nötigt

zum Verlassen eines von dem Gase stark infizierten Ortes. Aus diesem Grunde führt dasselbe auch nur ausnahmsweise akute Vergiftungsfälle herbei. Wirkt schweflige Säure, z. B. durch Bruch eines Apparates, in konzentrierter Form massenhaft ein, so können starke Brustbeklemmung und heftiger Husten mit Herausstürzen von Blut aus Mund und Nase eintreten. Die Angaben, welche Mengen von schwefliger Säure in der Luft noch ertragen werden können, ohne Erkrankung hervorzurufen, wurden von Hirt[2] wahrscheinlich fälschlich auf 1—3 Proz. angegeben, während Ogata[3] nach seinen Beobachtungen zeigt, daß ein Gehalt von 0,04 Proz. nach einigen Stunden Atemnot bewirkt. Ihm selbst war es nicht möglich, in einer Luft mit 0,05 Proz. Schwefligsäure einen vollen Atemzug zu nehmen. In Luft mit 0,06 Proz. starben Mäuse schon nach 2 Stunden.

K. B. Lehmann[4] kommt nach eingehenden Studien über die Wirkung der mit SO_2 erfüllten Luft auf die Arbeiter in einer Sulfitcellulosefabrik zu folgenden Schlüssen, die er aus einem Verzeichnis der Erkrankungen der Arbeiter aus den Jahren 1890, 1891 und 1892 zieht. Bei einer Anzahl der dort angeführten Erkrankungen spielt entschieden das SO_2 eine Rolle (wie bei Augenverletzungen, bei einigen Lungenaffektionen etc.). Die Tabellen geben aber weder über häufig wiederkehrende Störungen der Augen noch der Verdauung oder über chronische Affektion der Respirationsorgane irgendwelchen Anhaltspunkt. Sie bestätigen ihm (Lehmann) also vollständig den Eindruck, den er durch Befragen und Besichtigen gewonnen hat, daß sich nennenswerte bleibende Schädigungen bei den Arbeitern durch das Atmen einer Luft mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,04 Proz. SO_2 nicht nachweisen lassen, und daß die anfänglich vorhandenen Störungen verschwinden, wenn die Arbeiter sich längere Zeit an die Luft gewöhnen.

Nach Kobert[5] wirkt die schweflige Säure beim Einatmen einerseits dadurch giftig, daß sie sich in Schwefelsäure umsetzt und somit wie alle Mineralsäuren durch Temperaturerhöhung, Wasserentziehung und Eiweißumwandlung den Körper schädigt, andererseits teils reflektorisch, teils durch Ansäuerung und Zersetzung des Blutes.

Ueber die schädliche Wirkung der schwefligen Säure auf den Pflanzenwuchs vergl. dies. Bd. 534.

1) **Zeller**, *Die schweflige Säure als Ursache der häufigsten Erkrankungen der Arbeiter in den Trockenhäusern für Zuckerrüben, Württemberg, Korrespondenzbl.* (1852) 48. *Bd.* — **Ettmüller**, *Die Krankheiten der Silberhüttenarbeiter in den Freiberger Hüttenwerken, Arch. d. deutsch. Medizinalgesetzgebung* 2. *Bd.* (1858) 49—51. — **Eulenberg**, *Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen* 224 *ff.*; *Journ. de Chim. méd., Janv.* 1867, 47. — **Lévy**, *Traité d'hygiène publ. et privée, Soufre et ses composés* 2. *Bd.* 902, *Paris* 1869. — **Mair**, *Das Hopfenschwefeln, Nürnberg* 1869. — **Pappenheim**, *Handbuch der Sanitätspolizei* 2. *Bd.* 601 *ff.*, *Berlin* 1870. — *Recueil des Travaux du Comité consultatif d'hygiène publ. de France et des Actes officiels de l'Administration sanitaire* 1. *Bd.* 203 *f.*, *Paris* 1872. — **Eulenberg**, *Gewerbehyg.* 149 *ff.* — **Lassar**, *Ueber irrespirable Gase, Zeitschr. f. physiol. Chemie* 1. *Bd.* 165 (1877/78). — **Layet**, *Hygiène des professions et des industries, Art. Blanchisseures de tissus etc., Paris* 1878. — **Layet**, *Allg. u. spec. Gewerbepathol. u. Gewerbehyg., übersetzt von Meinel*, 84 *ff.*, *Erlangen* 1877. — **Böhm**, *Intoxikationen durch Säuren, Ziemssen's Handb. der spec. Pathol. u. Therapie* 15. *Bd.* 56, 2. *Aufl.*, *Leipzig* 1880.
2) **Hirt**, *Gewerbekrankheiten* 15. *Bd.*
3) **Ogata**, *Arch. d. Hyg.* (1884) 223.
4) **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* 14. *Bd.* 16, *H.* 5.
5) **Villaret** *in* **Albrecht**, *Handb. d. prakt. Gewerbehyg.* (1892) 103.

4. Schwefelsäure H_2SO_4.

Im Handel kommt die Schwefelsäure in drei verschiedenen Formen vor: 1) als gewöhnliche oder englische Schwefelsäure, 2) als sog. rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure, 3) als Anhydrit.

1) Englische Schwefelsäure. Die Herstellung der englischen Schwefelsäure, welche eine der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie bildet, geschieht durch Oxydation der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser durch den Sauerstoff der Luft vermittelst eines Sauerstoffüberträgers.

Die zur Herstellung der Schwefelsäure nötige schweflige Säure wurde früher nur aus Schwefel, in neuerer Zeit jedoch aus Schwefelkiesen, Kupferkiesen, Blenden und Bleiglanz gewonnen. Bei der Verhüttung der Kiese und Blenden behufs Gewinnung der in ihnen enthaltenen Metalle ist die Gewinnung der schwefligen Säure und der dazu verwendeten Oefen schon besprochen worden (S. 646). Wir erwähnen hier nur, daß von den zur Abröstung in Vorschlag gebrachten Oefen von Perret, Spence, M. Gerstenhöfer, Hasenclever, Malétra, Liebig-Eichhorn sich namentlich der letztere gut bewährt hat, da er ein nahezu vollständiges Abrösten der Kiese ermöglicht. Wird Schwefel zur Herstellung der schwefligen Säure benutzt, so wird derselbe in hochgewölbten Oefen auf eisernen Schalen unter dem erforderlichen Luftzutritt verbrannt. Die von den Röstöfen oder den Schwefelbrennern kommende schweflige Säure, die noch überschüssigen Luftsauerstoff enthält, wird durch ein weites Rohr in den sog. Gloverturm geleitet, einen mit Koks, Steinen oder Bleiplatten gefüllten Turm, der von oben her durch verdünnte, mit salpetrigen Dämpfen gesättigte Schwefelsäure bespült wird. Hierdurch werden einerseits die heißen Röstgase abgekühlt, andererseits wird die Schwefelsäure von den in ihr gelösten Stickoxyden befreit, die zur Oxydation der schwefligen Säure dienen. Hierauf durchstreichen die Gase die Bleikammern, große, aus starken Bleiplatten zusammengelötete Behälter, und werden hierbei mit seitlich in die Kammern eingeleiteten Wasserdämpfen und mit flüssiger oder gasförmiger Salpetersäure in Berührung gebracht. Hierbei oxydiert die Salpetersäure die schweflige Säure unter Mitwirkung des Wassers zu Schwefelsäure. Die zu Stickstoffoxyden oder salpetriger Säure reduzierte Salpetersäure wird durch den mit den Röstgasen eingeführten Luftsauerstoff wieder zu Salpetersäure resp. zu Stickstoffdioxyd oxydiert, die ihrerseits wieder denselben Kreislauf durchmacht, sodaß man, wenn kein Verlust an Stickstoffverbindungen einträte, durch ein gegebenes Quantum Salpetersäure unbegrenzte Mengen von Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Luft in Schwefelsäure überführen könnte. Auf dem Boden der Kammer sammelt sich stets etwas Stickstoffoxyd enthaltende, ziemlich verdünnte Kammersäure an, die bei Mangel von Wasserdampf sich als Bleikammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure $SO_2\begin{matrix}ONO\\OH\end{matrix}$) ausscheiden und einen weiteren Verlust an Stickstoffoxyden zur Folge haben. Den aus der letzten Kammer entweichenden Gasen werden in einem dem Gloverturm ähnlichen Behälter, dem Gay-Lussacturme (s. S. 653), die letzten Reste von Stickstoffoxyd entzogen. Die dadurch entstehende „Nitrose“ wird im Gloverturme denitriert; die aus den Kammern erhaltene Säure wird in Bleipfannen, dann in Platin-

oder Glasgefäßen konzentriert; sie ist aber meist nicht ganz rein, sondern enthält meistens Blei und Arsen. Will man sie rein darstellen, so muß sie mehrere Male aus Platingefäßen destilliert werden.

2) Rauchende (Nordhäuser) Schwefelsäure. Dieselbe wird meist aus einem 10—30 Proz. Pyrit enthaltenden Alaun oder Vitriolschiefer gewonnen. Nachdem das Mineral durch langes Liegen an der Luft oxydiert ist, wird es ausgelaugt, die Lauge eingedampft, kalciniert und das Produkt in kleinen Thonretorten mit thönernen Vorlagen destilliert. In der mit wenig Wasser beschickten Vorlage sammelt sich die rauchende Schwefelsäure, eine Lösung von Schwefelsäureanhydrid (SO^3) in konzentrierter Schwefelsäure an. Der Rückstand in der Retorte besteht meist aus Eisenoxyd (Caput mortuum), er dient als Anstrichfarbe (Eisenrot, Englischrot).

3) Schwefelsäureanhydrid (wasserfreie Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd SO^3) erhält man beim Leiten eines Gemisches von schwefliger Säure und Sauerstoff bez. Luft, das zuvor von Wasserdampf befreit sein muß, über erwärmten Platinschwamm (Winckler's Verfahren), oder indem man rauchende Schwefelsäure in einer Retorte bis auf 30^0 erwärmt und die abziehenden Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage verdichtet. Das Schwefelsäureanhydrid wird in verlöteten Blechbüchsen mit einem Gehalt von 2 Proz. Schwefelsäure in den Handel gebracht.

Die Arbeiter in den Schwefelsäurefabriken haben weniger von den schädlichen Einwirkungen beim Betriebe zu leiden, vielmehr drohen ihnen dort zufällige Gefahren. Nur bei den in England in einigen Fabriken gebräuchlichen Stückrostöfen werden die Arbeiter durch schweflige Säure belästigt, wenn beim Aufgeben von Schwefelkies der Zug nicht verstärkt wird, welch letzteres dadurch bewirkt werden kann, daß die Röstgase mit Umgehung des Gloverturmes durch einen Seitenkanal in die erste Kammer geführt werden.

Ein noch größerer Uebelstand macht sich nach Jurisch[9] in englischen Fabriken dadurch geltend, daß die Salpetertröge in den Strom der glühenden Röstgase gestellt werden. In Deutschland und Frankreich führt man die zur Schwefelsäurebildung notwendigen nitrosen Dämpfe in Form von Salpetersäure in die erste Kammer ein. Das Beschicken, Einsetzen und Herausholen der Tröge führt zu Belästigungen durch schweflige Säure, sog. nitrose Dämpfe. Bei der großen Giftigkeit der nitrosen Dämpfe müßten die Arbeiter unbedingt Respiratoren tragen, der Schutz durch einen zwischen die Zähne geklemmten Flanelllappen genügt nicht. Bei englischen Arbeitern sind die Zähne durch die Benutzung von Flanelllappen zum Schutz gegen die Säure sehr häufig schadhaft. Werden solche Lappen benutzt, so müssen sie öfters gewaschen und entsäuert werden.

Nach Wolf[1] steht fest, daß die bei der Schwefelsäurefabrikation beschäftigten Arbeiter im Vergleiche zu den übrigen in der chemischen Industrie thätigen Arbeitern die geringste Anzahl von Krankentagen aufwiesen. In einer chemischen Fabrik, welche Schwefelsäure, Salzsäure, Dünger und Anilinfarben erzeugt, verteilte sich die Zahl der Krankheitsfälle folgendermaßen: Bei den bei der Rohsoda, der kaustischen und der Krystallsoda beschäftigten Arbeitern betrug die Zahl der jährlichen Krankentage 11,5 bis 13,4. Bei der Dünger-

fabrikation 7,2; bei der Sulfat- und Salzsäurefabrikation 5,6, bei der Schwefelsäurefabrikation 2,7 und bei der Anilinfabrikation 2,4.

Von zufälligen Gefahren, die bei dem Betriebe auftreten können, seien hier folgende Beispiele angeführt[2].

Zwei Arbeiter sollten in einer Schwefelsäurefabrik das Nitrososchwefelsäurebassin reinigen. Nach Vorschrift sollte zur Neutralisation der Säure Kalk in das Bassin eingestreut werden, und mit dem Einsteigen in das Bassin eine Zeit lang gewartet werden. Während nun der eine Arbeiter gesund blieb, meldete sich der andere am Abend krank und starb am Tage darauf. Durch die Sektion wurde festgestellt, daß der Arbeiter an Lungenödem und Brustfellwassersucht gelitten hatte. Daher wurde ärztlicherseits der Tod nicht allein auf das Einatmen der Säure zurückgeführt. Nach unserer Ansicht genügt die Neutralisation mit Kalk nicht, sondern es muß das Bassin noch mit Luft ausgesaugt werden, nachdem zuvor Wasserdampf eingeleitet worden ist.

In einer Schwefelsäurefabrik[3] sollte der Bleischlamm (schwefelsaures Bleioxyd), welcher sich am Boden der Bleikammer angesammelt hatte, beseitigt werden. Man hatte zu diesem Behufe die Bleikammern auf der Seite aufgeschlagen, und Arbeiter beauftragt, den Bleischlamm zu entfernen. Beim Aufrühren desselben entwickeln sich salpeterige Dämpfe, welche den Atmungsorganen sehr schädlich sind. Zwei Arbeiter, welche sich wahrscheinlich zu lange in den Bleikammern aufgehalten hatten, starben kurze Zeit nach vollendeter Arbeit an den Folgen der Einatmung der Dämpfe.

Es empfiehlt sich hiernach, die Bleikammern nicht nur auf der Seite, sondern auch am Boden an so viel Stellen von außen aufzuschlagen, daß der Bleischlamm vermittels langstieliger Krücken von außen den Löchern zugeführt und durch dieselben vermittels unter ihnen angebrachter Trichter entfernt werden kann. Während dieser Arbeit sind die an der Deckenwand der Bleikammern angebrachten Hauben zu öffnen. Sind die Krücken zur vollständigen Beseitigung des Bleischlammes nicht ausreichend, so kann dies unter Anwendung eines Wasserstrahles mit ausreichendem Druck herbeigeführt werden. Das Betreten der Bleikammern seitens der Arbeiter ist auch hier thunlichst zu vermeiden; wird es dennoch nötig, so ist es auf die kürzeste Zeit zu beschränken. Außerdem wird noch empfohlen[3a], derartige Bleikammern erst 14 Tage nach dem Außerdienstsetzen betreten zu lassen, was allerdings bei starkem Betriebe auf Schwierigkeiten stoßen dürfte.

Sehr häufig werden Unglücksfälle beim Transportieren der in Körbe eingesetzten Säureballons dadurch hervorgerufen, daß das durch öfteres Benutzen morsch gewordene Korbgeflecht reißt und der Ballon zerbricht. Zur Verhütung dieser Unglücksfälle hat die Aktiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation[4] in Berlin einen Tragapparat für Säureballons eingeführt, bei welchem der Korb mit dem Säureballon so in den Tragapparat gesetzt wird, daß beim Tragen weder die Handgriffe, noch das Geflecht des Korbes in Anspruch genommen wird.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus 2 Scheren von starkem Bandeisen, deren korrespondierende Schenkelenden miteinander durch beweglich angenietete biegsame Bänder verbunden sind. Die Länge dieser Bänder ist so gewählt, daß sie horizontal auseinandergezogen einen

Ring bilden, welcher bequem über den Rand des größten Ballonkorbes gelegt werden kann. Die Scheren werden durch Haken und kurze Ketten an einem Tragbaum aufgehängt und zwar in einem Abstand von einander, welcher etwa den Durchmesser des größten Ballon entspricht. Alle Glieder des Apparates sind völlig beweglich. Beim Gebrauch läßt man die auseinandergebreiteten Bänder über den Korbrand fallen und hebt dann an. Die Scheren ziehen sich dabei zusammen, die Bänder können, da jeder Korb etwas konisch und rauh ist, durchaus nicht rutschen und halten den ganzen Umfang des Korbes gleichmäßig umklammert. Der Apparat kann sowohl zum Tragen, als zum Heben der Ballons durch Winden und Flaschenzüge verwendet werden. Wird der Korb niedergesetzt, so hört der Zug der Scheren auf, und der Apparat ist dann ebenso leicht zu entfernen, wie er anzulegen war.

Um Unglücksfälle durch Erschütterung der Säurebehälter zu vermeiden, wendet E. Alisch eine Karre für Säureballons an, welche federnde Gabeln zur Aufnahme eines mit Tragbolzen versehenen, den Säurebehälter umfassenden Bügels enthält (s. Fig. 1).

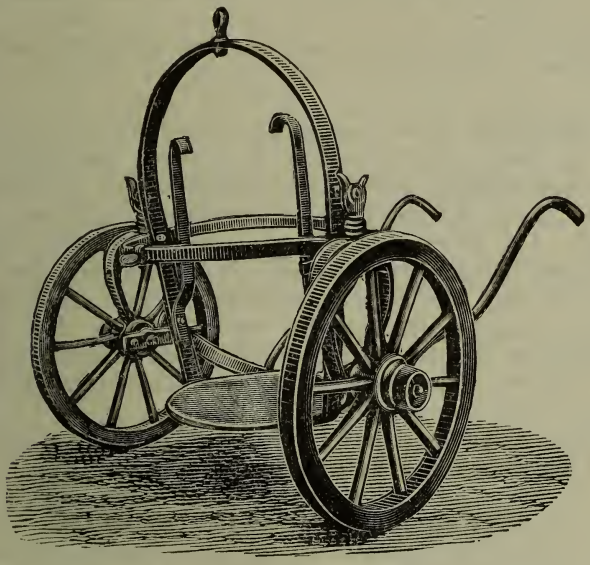


Fig. 1. Karre für Säureballons nach E. Alisch.

Auch beim Entleeren der Glasballons tritt oft Verspritzen ein, das zu Verbrennungen und gefährlichen Verletzungen Anlaß giebt.

Um dies zu vermeiden, hat Alisch[6] einen anderen Apparat konstruiert, der aus einem Weichgummihals *A* (s. Fig. 2 u. 3) besteht, an welchem ein aus Hartgummi gebildetes Winkelrohr *B* angesetzt ist. Die Weichgummikappe wird über den Hals des Ballons gestülpt und dieser wie gewöhnlich im Ballonkipper gehandhabt. Ein Spritzen der Flüssigkeit beim unvorsichtigen Zurücklegen ist unmöglich, ebenso wie auch ein Beschmutzen das Ballonkorbes und der Strohfütterung und deren Zerstörung durch die

herunterlaufende Flüssigkeit vermieden wird. Auf dem oberen Teile des Winkelstückes *C* befindet sich ein Ventil, welches, nur nach innen sich öffnend, den Zweck hat, die Luft während des Ausfließens in den Ballon einzulassen, da bei dem luftdichten Abschluß der Kappe der Ausfluß erschwert und nur stoßweise unter Spritzen stattfinden würde.

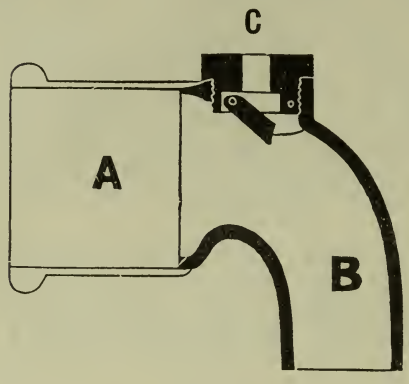


Fig. 2.

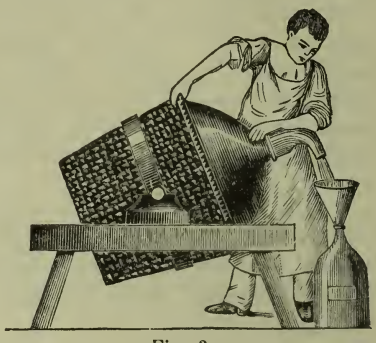


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Vorrichtung zur Entleerung von Säureballons nach E. Alisch. *A* Weichgummihals, *B* Winkelrohr, *C*. Ventil.

Eine gleichfalls sehr praktische Vorrichtung für Handhabung der Säureballons hat Schuler[7] beschrieben. Dieselbe besteht im wesentlichen aus 2, wie Schlittenkufen geformten Winkelscheiben, die an 2—3 Stellen durch Querleisten zu einem Ganzen verbunden, sind. Auf diesen Schienen wird der Säureballon befestigt; zur Befestigung dient ein schmiedeeiserner, mit den Schienen fest verbundener Kreisbogen, an den der Ballon angeschoben und durch Schnüre, die seinen Hals umfassen, festgemacht wird. Infolge der Biegung der Schienen kann der Ballon sanft und allmählich geneigt und vollständig umgedreht werden, wobei eine verstellbare Sicherheitsschiene eine unbeabsichtigte Bewegung des Ballons hindert.

Auf einen zum gefahrlosen Abziehen von Säuren durch Ziegler[8] konstruierten Heber sei verwiesen.

Fabrikordnung der United Alkali Co.

Jeder Arbeiter an den Pyritofen hat folgende Vorschriften zu beobachten:

1) Um während des Beschickens eines Ofens das Entweichen von Gas zu vermeiden, muß, wenn nötig, der Schieber herausgezogen werden.

2) Während des Aufbrechens oder Einebnens der Kiese in einem Ofen darf die Thüre nur so wenig wie möglich geöffnet werden.

3) Das Entfernen der Abbrände durch Drehen der Roststäbe darf nicht früher als 30 Minuten vor der Beschickungszeit vorgenommen werden, wofern der Aufseher nicht anders befiehlt.

4) Während der Entleerung des Ofens dürfen höchstens gleichzeitig nur zwei Thüren geöffnet sein.

5) Die Operationen des Abdrehens der Abbrände, des Entfernens derselben und des Beschickens dürfen zu irgend einer Zeit an nicht mehr als einem Ofen vorgenommen werden, ausgenommen, wenn der Aufseher anders befiehlt.

6) Um den Salpeter zu zersetzen, darf die Schwefelsäure nur langsam zugelassen werden.

Jeder Arbeiter, welcher diese Vorschriften verletzt, ist einer Strafe von 2 sh. 6 d. für jede Verletzung unterworfen.

Genehmigt durch die Regierung am 25. Nov. 1892.

Besondere Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie für das Auspacken von Gay-Lussac-Türmen.

Veröffentlicht durch No. 283 des Reichsanzeigers vom 27. Nov. 1893.

Außer den allgemeinen Unfallverhütungsvorschriften der chemischen Industrie gelten für das Auspacken von Gay-Lussac-Türmen noch folgende Vorschriften:

A. Vorschriften für die Arbeitgeber.

§ 1. Vor dem Beginn der Ausräumungsarbeiten, die nur unter Aufsicht ausgeführt werden dürfen, ist jede Verbindung des Gay-Lussac mit der Kammer und etwaigen übrigen Apparaten vollständig zu unterbrechen.

§ 2. Darauf ist der Gay-Lussac, während der Zug in den ev. folgenden Gay-Lussac-Turm resp. in den Schornstein offen bleibt, mit Schwefelsäure, schließlich mit Wasser oder Wasserdampf auszuwaschen, bis der Ablauf nur noch 3 ° Bé. oder darunter zeigt.

§ 3. Nach dem Auswaschen ist die Verbindung mit einem etwa zwischen dem auszuräumenden und dem Schornstein befindlichen Gay-Lussac zu unterbrechen und ersterer gasdicht abzuschließen; darauf wird, wo der Betrieb es gestattet, eine Verbindung des Gay-Lussac mit einem Schornstein oder in Betrieb befindlichen Ventilator hergestellt und während des Ausräumens erhalten. Soll der Turm von unten entleert werden, so ist er von oben bei geschlossener Decke, soll er durch Einsteigen entleert werden, so ist er von unten abzusaugen. In letzterem Falle muß die Decke des Turmes entfernt werden. Ist Absaugen unmöglich, so ist die Decke zu entfernen und unten wenigstens ein großes Loch zu schlagen.

Erst nachdem der Turm genügend von schädlichen Gasen befreit ist, darf die Ausräumung des Füllmaterials beginnen.

§ 4. Türme mit Koks- oder ähnlicher Füllung sind seitlich von außen zu entleeren. Bei hohen Türmen oder Türmen mit mehreren Rosten sind mehrere Löcher in verschiedener Höhe von oben nach unten, dem Fortschreiten der Arbeit folgend, zu schlagen, und die Leerung ist etagenweise zu besorgen. Stein- oder ähnliche Füllung ist durch Arbeiter hinauszureichen oder hinaufzuwinden. Sämtliches herausgebrachtes Füllmaterial ist sofort aus dem Gebäude bez. aus der Nähe des Gay-Lussac zu entfernen. Die Arbeiter sind nach Bedürfnis, jedenfalls aber auf ihr Verlangen sofort abzulösen.

§ 5. Den Arbeitern sind gute Mundschwämme, Respirationsapparate, sowie zum Schutz der Hände geeignete Sachen (Gummihandschuhe, Handlappen etc.) zur Verfügung zu stellen.

§ 6. Vor dem Ausbringen des Schlammes, der am Boden des Gay-Lussac angesammelt ist, muß nochmals Wasser eingelassen und von außen durchgerührt werden.

Beim Auftreten nitroser Gase ist die Flüssigkeit von außen zu entfernen und das Durchrühren mit Wasser zu wiederholen.

§ 7. Arbeiter, die als lungen- oder herzleidend bekannt sind, dürfen bei den Räumungsarbeiten nicht beschäftigt werden.

§ 8. Jeder Betriebsunternehmer ist verpflichtet, diese Unfallverhütungsvorschriften an geeigneter Stelle durch Anschlag bekannt zu machen. Außerdem müssen dieselben vor Ausführung der Ausräumungsarbeiten den damit beauftragten Arbeitern besonders eingeschärft und die letzteren auf die mit der Arbeit verbundenen Gefahren aufmerksam gemacht werden.

B. Vorschriften für die Arbeiter.

§ 9. Treten während des durch Einsteigen der Arbeiter erfolgenden Entleerens nitrose Gase in größerer Menge auf, so hat der Arbeiter den Turm sofort zu verlassen und seinen Vorgesetzten zu benachrichtigen.

§ 10. Lungen- oder herzleidende Arbeiter, welche zur Reinigung von Gay-Lussac-Türmen verwendet werden sollen, sind verpflichtet, von ihrem Zustande ihren Vorgesetzten Mitteilung zu machen.

C. Strafbestimmungen.

§ 11. Genossenschaftsmitglieder, welche diesen Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln, können durch den Genossenschaftsvorstand in eine höhere Gefahrenklasse eingeschätzt, oder falls sich dieselben bereits in der höchsten Gefahrenklasse befinden, mit Zuschlägen bis zum doppelten Betrage ihrer Beiträge belegt werden. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 1 des U.-V.-G.)

Versicherte Personen, welche den vorstehenden Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln oder welche die angebrachten Schutzvorrichtungen nicht

benutzen, mißbrauchen oder beschädigen, verfallen in eine Geldstrafe bis zu 6 M., welche der betreffenden Krankenkasse zufällt. Die Festsetzung der hiernach ev. zu verhängenden Geldstrafen erfolgt durch den Vorstand der Betriebs-(Fabrik-) Krankenkasse, oder wenn eine solche für den Betrieb nicht errichtet ist, durch die Ortspolizeibehörde. Die betreffenden Beträge fließen in die Krankenkasse, welcher der zu ihrer Zahlung Verpflichtete zur Zeit der Zuwiderhandlung angehörte. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 2 und § 80 des U.-V.-G.)

Genehmigt durch das Reichsversicherungsamt am 13. Nov. 1893.

1) **Wolf**, *Amtl. Jahresber. d. m. Beaufs. v. Fabr. betr. Beamten* (1884) 125.
2) *Amtl. Jahresber. d. m. Beaufs. v. Fabr. betr. Beamten* (1883) 172.
3*a*) *Daselbst* (1879) 27.
3*b*) **Villaret** *in* **Albrecht**, *Handb. d. prakt Gewerbehyg.* 105.
4) *Actien-Ges. f. Anilinfarbenfabr. D. R. P.* 8305. — *Wagner's Jahresber. f. chem. Techn.* (1880) 236.
5) **Alisch**, *D. R. P.* 49643, *Wagner's Jahresber. f. chem. Techn.* (1889) 575.
6) **Alisch**, *Wagner's Jahresber. f. chem. Techn.* (1889) 575.
7) **Schuler**, *Z. d. Ver. d. Ing.* (1889) 375.
8) **Ziegler**, *Chemik.-Ztg.* (1882) 420.
9) **Jurisch**, *Ueber die Gefahren der Arbeiter in chemischen Fabriken, Berlin* 1895, 37.

5. Schwefelkohlenstoff.

(Schwefelalkohol, Kohlensulfid) CS_2.

Der Schwefelkohlenstoff wird hergestellt durch Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen oder durch Glühen von gewissen Schwefelmetallen, wie Schwefelkies, Zinkblende u. s. w. mit Kohle. Zur Destillation benutzt man Chamotteretorten oder Eisenretorten von 1,8 m Höhe und 0,4 m Durchmesser, von denen gewöhnlich 4 in einem Ofen gruppiert sind [1]. Diese werden mit Holzkohlen gefüllt und, nachdem sie glühend sind, wird durch ein bis unter den Doppelboden der Retorten führendes Chamotterohr oder Eisenrohr gepulverter, roher Schwefel eingeführt. Dieses Rohr schließt man nach jedesmaliger Beschickung mit einer Kugel aus plastischem Thon. Die entwickelten Schwefelkohlenstoffdämpfe treten durch weite Eisenblechröhren in große, geschlossene eiserne Behälter, welche mit äußerer Wasserkühlung umgeben sind und einen Abzug für die nicht kondensierten Dämpfe haben. Letztere gelangen in einen zweiten Behälter, welcher, durch Scheidewände abgeteilt, dieselben zu einer Cirkulation und dadurch zu weiterer Kondensation zwingt. Schließlich gelangen die unkondensierbaren Dämpfe, nachdem sie einen hydraulischen Verschluß passiert haben, in den Schornstein.

Bei dem Betrieb verstopft sich oft durch überdestillierenden Schwefel das nach dem Kondensationsapparat führende Rohr. Bei Aufrauen des Rohres mit eisernen Stäben entstehen leicht Explosionen von Schwefelkohlenstoff-Dampf. Um diese Explosionen zu vermeiden, schmilzt man durch Erhitzen der Röhren von außen den Schwefel, sodaß er abfließt.

Zur Reinigung des so erhaltenen Schwefelkohlenstoffes bringt man ihn in einen 2 m hohen, etwa 0,7 m weiten Cylinder, durch dessen am Boden liegende gelochte Bleischlange klares Kalkwasser eingepreßt wird, bis dieses oben wieder klar abläuft. Den so von Schwefelwasserstoff und dergl. befreiten Schwefelkohlenstoff läßt man in eine Destillierblase fließen, setzt etwa 1 Proz. fettes Oel zu, überschichtet mit etwa 2 cm Wasser und rektificiert aus dem Wasserbade. Der im Kessel zurückbleibende Schwefel muß mit Holzstangen ausgeräumt werden.

Bei dieser Operation werden die Arbeiter stark durch CS_2-Dämpfe belästigt. Die Arbeiter klagen über Kopfweh, Erbrechen, Weinkrampf, Gliederschmerzen, Mattigkeit in den Beinen, Abnahme des Gedächtnisses. Es kam sogar vor, daß ein Arbeiter irrsinnig wurde[11]. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes füllt man den Kessel $^3/_4$ mit Wasser und erhitzt dieses durch eingeleiteten Dampf 18—20 Stunden. Durch das Erhitzen werden die Schwefelkohlenstoffdämpfe ausgetrieben und kann die Entfernung des Schwefels ohne Gefahr bewirkt werden.

Auf sorgfältigen Verschluß der Apparate muß ganz besonders gesehen werden. Die Destillationsräume müssen luftig sein und am besten durch Exhaustoren ventiliert werden. Die Aufbewahrungs- und Sammelbehälter müssen hermetisch verschlossen sein, weil der Schwefelkohlenstoff eine bei 40° siedende Flüssigkeit ist und mit der Luft ein explosives Gasgemisch bildet. Die Räume müssen von Außen beleuchtet sein und dürfen nur mit Sicherheitslampen (S. 267, 279, 280, 282, 284) betreten werden.

Die Extraktionsgefäße, Destilliervorrichtungen und Vorratsbehälter müssen in durch feuerfeste Wände getrennten Räumen aufbewahrt werden. Da sich der Schwefelkohlendampf, wie Rempel[12] nachgewiesen hat, an Dampfleitungsröhren, welche Dampf von 3,8 Atmosphären Ueberdruck hatten, entzündete, so müssen sämtliche Dampfleitungen und Gefäße mit Dampfdruck sorgfältig mit Warmeschutzmasse umhüllt werden. Alle Teile, welche man nicht umhüllen kann, z. B. Ventile, Hähne, müssen möglichst weit entfernt von den Apparaten, welche Schwefelkohlenstoff enthalten, angebracht werden. Noch besser wäre es, wenn durch ein Reduzierventil jede Dampfspannung über 2 Atmosphären verhütet würde.

Die wichtigsten Anwendungen des Schwefelkohlenstoffes sind die folgenden.

Beim Vulkanisieren der Kautschukwaren dient er zum Lösen des Schwefelchlorürs, dann zum Lösen des Kautschuks, zum Ausziehen der Fette aus Samen, Wolle, zum Extrahieren von Gewürzen, zu Desinfektionszwecken, zum Vertilgen der Reblaus u. s. w. Auch zur Hemmung der Gärung wird er in geringen Mengen, sowie wegen seiner leichten Verdampfbarkeit zum Betriebe von Maschinen verwendet.

Die hauptsächlichste Verwendung findet der Schwefelkohlenstoff in der Fettindustrie. Nach Lehmann[8] sollen in Frankreich täglich fast 2 Mill. kg Schwefelkohlenstoff zur Fettextraktion gebraucht werden. Da, wie aus dem Folgenden ersichtlich, der Schwefelkohlenstoff als ein starkes Gift anzusehen ist, so kann man der Forderung Villarets[9], der Schwefelkohlenstoff dürfe, wo er gebraucht wird, nur in geschlossenen Apparaten zirkulieren, nur beistimmen. — In der That wird der Besucher gut angelegter Fettextraktionsanstalten auch nicht durch Spuren von Schwefelkohlenstoff belästigt.

Die schädlichen Wirkungen[2] des Schwefelkohlenstoffes auf die damit beschäftigten Arbeiter sind schon vor nahezu 40 Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, aber auch in neuerer Zeit hat man sich mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Man unterscheidet eine akute und eine chronische[10] Vergiftung durch Schwefelkohlenstoff. Die erstere bewirkt plötzliches Kopfweh, Schwindel, Erbrechen und Ohrensausen, geht aber bald wieder vorüber. Die chronische Vergiftung verläuft anfangs

unter Erregungssymptomen, später unter Erscheinungen der Depression. Im ersten Stadium sind die Kranken sehr reizbar und empfindlich, lärmen, haben unruhigen Schlaf und klagen über Gliederschmerzen, Kopfweh, Schwindel und Uebelkeiten. Im zweiten Stadium sind sie niedergeschlagen und traurig, es zeigt sich verbreitete Anästhesie und Analgesie der Haut, Einschlafen der Glieder, Gedächtnis- und Muskelschwäche, selbst Lähmungserscheinungen; zuweilen Entwickelung eines enorm gesteigerten Geschlechtstriebes, der schließlich in das Gegenteil umschlägt. In einzelnen Fällen beobachtet man Sehstörungen, ohne Veränderungen im Augenhintergrund, die sich als Amblyopie [3] darstellen. Die bei chronischen Fällen beobachteten Lähmungen mit lancierenden Schmerzen werden jetzt allgemein [4] als eine periphere Neuritis angesehen.

Ueber die Menge von Schwefelkohlenstoff, welche der Luft beigemengt sein muß, um akute Vergiftung zu veranlassen, ergaben im Würzburger hygienischen Institut [5] angestellte Versuche, daß, während bei 0,5—0,8 mg im Liter Luft der Aufenthalt ohne Gefahr ist, 3—6 mg per Liter längeren Aufenthalt verbieten, 10 mg per Liter Luft Reizung der Schleimhäute, Atemwerkzeuge, Kopfschmerzen, Benommenwerden des Sensoriums, Herzklopfen, Kribbelgefühl und andere nervöse Symptome hervorrufen.

Sapeliers [6] und Dujardin Beaumetz ziehen aus ihren Versuchen den Schluß, daß der reine Schwefelkohlenstoff wenig toxische Eigenschaften habe, und daß die giftigen Eigenschaften hauptsächlich dem Schwefelwasserstoff zuzuschreiben sind, der sich aus unreinem Schwefelkohlenstoff massenhaft entwickelt. Dem gegenüber hat Lehmann [7] Versuche angestellt, die ergeben, daß auch mit dem bestgereinigten Schwefelkohlenstoff, in dem keine Spur von Schwefelwasserstoff nachzuweisen war, Vergiftungssymptome erhalten wurden, welche denen der bei der Gummiwarenherstellung beschäftigten Arbeiter gleich waren. Die in der Technik zum Zwecke des Vulkanisierens zugesetzte Menge Chlorschwefel soll keinen Einfluß auf die Giftigkeit haben.

Weiteres über die Wirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die Arbeiter siehe in dem Kapitel: Industrie des Kautschuks u. s. w. in diesem Bande.

1) **Grüneberg**, *Chem. Industrie* (1880) 7. — *Journ. Soc. Ind.* (1889) 93.

2) **Beaugrand**, *Beobachtungen über die Wirkung der Schwefelkohlenstoffdämpfe, Gaz. des Hôp.* (1856). — **Delpech**, *Zufälle bei Kautschukarbeitern durch Einatmung von Schwefelkohlenstoffdämpfen, l'Union* (1856) 66. *Bd.* — **Delpech**, *Experimente am Tiere mit Schwefelkohlenstoff, Gaz. hebdom.* (1856) 3. *Bd.* 22. — **Piorry**, *Zur Kasuistik der Schwefelkohlenstoffvergiftung, Gaz. des Hôp.* (1858) 61. *Bd.* — **Husemann**, *Hdbch d. Toxik.* (1862) 673. — **Delpech**, *Nouvelles recherches sur l'intoxication spéciale que détermine le sulfure de carbone (Paris* 1863). — **Bergeron** *et* **Lévy**, *Experimente mit Schwefelkohlenstoff an Tieren, Gaz. des Hôp.* (1864) 3. *Bd.* 443. — **Gallard**, *Ueber Vergiftung durch Schwefelkohlenstoff bei mit Vulkanisierung von Kautschuk beschäftigten Arbeitern, l'Union* (1865) 22.—24. *Bd.* — **Eulenberg**, *Gewerbehy.* (1865) 393. — **S. Cloëz**, *Versuche über die giftige Wirkung des Schwefelkohlenstoffs, Gaz. des Hôp.* (1866) 90. *Bd.* — **Gourdon**, *De l'intoxication par le sulfure de carbone, Thèse (Paris* 1867). — **Bernhardt**, *Ein Fall von Schwefelkohlenstoffvergiftung, Berl. klin. Wochenschr.* (1871) 2. *Bd.* 13. — **Eulenberg**, *Gewerbehygiene* 362. — **Layet-Meinel**, *Allg. u. spec. Gewerbepath. u. Gewerbehyg.* 164. (1877). — **Böhm**, *Intoxication u. s. w., in Ziemssen's Handb. d. spec. Path. u. Ther.* 117 *f.* (1880). — **Poincaré**, *Recherches experimentelles sur les effets des vapeurs du sulfure de carbone, Arch. de phys. norm. e pathol.* (1879) 1. *Bd.* 20.

3) *British Med. Journ.* (1884) 2. *Bd.* 760.

4) **Charcot**, *Philad. Rep.* 1889 *d.* 23. *März.*
5) **Lehmann**, *Sitzungsberichte der Math.-Phys. Klasse d. Ak. d. Wissensch.* 3. *März* 1888. — **Rosenblatt**, *Ueber die Wirkung des CS_2 auf den Menschen* (*Würzburg* 1891).
6) **Dujardin Beaumetz**, *Ann. de hyg.* (1896).
7) **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* (1894) 20. *Bd.* 26.
8) **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* 20. *Bd.* 1. *u.* 9 *Heft.*
9) **Villaret** *in Albrecht's Handb. der prakt. Gewerbehyg.* (1894) 112.
10) **Bloch**, *Verhdlgn. d. Vereins f. innere Medic., Sitzung vom* 29. *Mai* 1893.
11) **Zalabara**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1894) 226.
12) **Rempel**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1891) 322, 432.

6. Soda, Salzsäure, Chlor und Chlorkalk.

Soda und Salzsäure.

Von den zahlreichen Methoden, die zur Sodafabrikation in Vorschlag gebracht wurden, haben sich neben dem Leblanc'schen Verfahren das Solvay'sche Ammoniakverfahren und die Darstellung der Soda aus Kryolith $AlFl_3$ 3NaFl bewährt.

a) Das Leblanc'sche Verfahren zerfällt in folgende Phasen. Die Darstellung des Natriumsulfats aus Kochsalz, mit gleichzeitiger Kondensation der Salzsäure; die Darstellung der Rohsoda aus dem Sulfat, diejenige von kohlensaurem Natron, Bicarbonat und Aetznatron aus der Rohsoda, und die Verarbeitung des Auslaugungsrückstandes auf Schwefel und zugleich auf Kalk. Die Darstellung des Natriumsulfats geschieht meist durch Behandlung von Kochsalz mit Schwefelsäure, in England zum Teil auch direkt durch Behandlung von Kochsalz mit Pyritofengasen und Wasserdampf, ein Vorgang, der nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2\,NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Das letztere Verfahren bietet zwar in sanitärer Hinsicht gegenüber dem ersten manche Vorteile, verlangt aber einen kostspieligen Apparat und kommt in Deutschland nicht zur Anwendung.

Die Behandlung von Kochsalz mit Schwefelsäure geschah früher zuerst in Bleipfannen und dann in einem Flammofen. Dieses unvollkommene Verfahren ist wohl jetzt allgemein ersetzt worden durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure in eisernen Schalen, gefolgt von einem Calcinieren der Masse, welche bei Handbetrieb stets in einem besonderen Ofen aus Mauerwerk, bei mechanischem Betrieb aber gewöhnlich in derselben Schale erfolgt. Als Calcinieröfen wendet man Flammenöfen, in neuerer Zeit aber meistens Muffelöfen an, weil bei letzteren nicht das Salzsäuregas mit den Feuergasen verdünnt ist und daher leichter kondensiert werden kann. Die in neuer Zeit in Anwendung gekommenen mechanischen Oefen für die Sulfatdarstellung (wir erwähnen hier die von Jones und Walsh und von Mactear) sind in sanitärer Hinsicht als die zweckmäßigsten zu bezeichnen, weil die Arbeiter weder durch Hitze noch durch Säuredämpfe erheblich belästigt werden, und weil das Umrühren, Mischen und Entleeren hierbei auf mechanischem Wege geschieht. Die Salzsäure wird bei Anwendung dieser Oefen zwar mit den Feuergasen verdünnt, doch ist die Kondensation, da die Entwickelung der Säure sehr gleichmäßig erfolgt, keine schwierigere, als bei den Muffelöfen. Das aus dem Ofen kommende Sulfat, das immer noch Salzsäuredämpfe ausströmt, muß in einem gut ventilierten Raume aufbewahrt werden (siehe Fabrikordnung für die Arbeiter an Sulfatöfen S. 667), der mit dem Schornstein in Verbindung steht. Durch Be-

streuen mittels einer Schicht kalten Sulfats kann das Ausstoßen von Salzsäuredämpfen größtenteils beseitigt werden. Das aus den Oefen kommende, salzsäurehaltige Gasgemenge muß, ehe die Salzsäure kondensiert werden kann, gehörig (meist durch Luftkühlung) abgekühlt werden. Die Kondensationsapparate bestehen entweder aus einer größeren Anzahl von thönernen Woulff'schen Flaschen (Bombonnes), die am Ende mit einem Koaksturm verbunden sind, oder ein erheblich größerer Koaksturm besorgt die Hauptkondensationsarbeit und dieser ist noch mit einer Anzahl Trögen oder Flaschen verbunden. Bei beiden Arten der Kondensation rieselt von oben durch einen Verteiler Wasser dem aufströmenden Gas entgegen Eine besonders zweckmäßige Kondensationsvorrichtung ist der Plattenturm von Lunge und Rohrmann [1], welcher statt mit Koaks mit eigentümlich geformten, gelochten Thonplatten ausgesetzt ist. Um guten Zug in den Sulfatöfen und möglichste Verhinderung des Austretens von Salzsäuredämpfen zu erreichen, werden zweckmäßig die Kondensationstürme für die Salzsäure an ihrem oberen Ende mit einem hohen Fabrikschornstein verbunden.

Gesetzliche Bestimmungen, wie viel Salzsäure aus den Schornsteinen unkondensiert entweichen darf, existieren in Deutschland nicht. In England ist diese Frage durch die Alcali-Acts vom Jahre 1863 und 1874 geregelt. Es wird dort vorgeschrieben, daß nicht mehr wie 0,454 g HCl im Kubikmeter Luft enthalten sein dürfen[13].

Die Darstellung der Rohsoda geschieht durch Schmelzen von Natriumsulfat mit Calciumcarbonat und Kohle in einem Flammofen. Die Hauptreaktion ist die, daß Calciumsulfid und Natriumcarbonat entstehen, welche man durch Behandlung mit Wasser voneinander trennt; die Lösung wird dann auf calcinierte Soda, Krystallsoda oder Aetznatron verarbeitet; der Rückstand wird ebenfalls zuweilen noch zur Wiedergewinnung von Schwefel und Kalk behandelt.

Die drei zur Herstellung des Rohsoda verwendeten Materialien: Kohle, Sulfat und Kalkstein werden in den Sodaschmelzöfen geschmolzen, die auf dem Kontinent gewöhnlich Flammöfen mit Handbetrieb sind, während man in England fast durchgängig große mechanische Oefen verwendet. Bei den letzteren leiden die Arbeiter viel weniger durch Staub und Hitze wie bei den Ofen mit Handbetrieb. Die bei der Ofenarbeit beschäftigten Arbeiter sollen, da die Arbeit meist in zugigen, luftigen Räumen geschieht, viel über Rheumatismus und Erkältungskrankheiten klagen. — Die Staubentwickelung beim Zerkleinern der Rohmaterialien ist bei den dazu angewendeten Steinbrechern und Walzen keine so große mehr, wie bei der früher angewendeten Pulverisiermethode, doch sollten auch hier noch mehr Staubverhütungsvorrichtungen geschaffen werden.

Das Auslaugen der Rohsoda geschieht in dem sog. systematischen Auslaugeapparat. Man erhält eine Lauge, welche außer den löslichen Bestandteilen der Rohsoda noch wechselnde Mengen von Aetznatron, Schwefelnatrium und Natriumthiosulfat enthält. Die Lauge wird gewöhnlich noch mit Kohlensäure und Luft behandelt und daraus entweder Krystallsoda oder durch vollständiges Eindämpfen calcinierte Soda gewonnen. Bei dem Mahlen der calcinierten Soda sollten die Arbeiter durch Respiratoren oder Schwämme geschützt werden. — Für das Eindampfen der Lauge empfiehlt sich der von Thelen bei den Kalisalzen (S. 670) beschriebene Eindampf-

apparat, bei welchem das Salz durch mechanische Vorrichtungen herausgeschafft wird. Auch für das Calcinieren hat Thelen[2] eine von außen geheizte Pfanne mit Rührwerk konstruiert, die sehr zweckmäßig zu sein scheint.

Zur Darstellung der kaustischen Soda wird die Rohlauge zuerst entschwefelt, was mit Blei- oder Zinkoxyd geschieht, und dann mit Kalkbrei kaustisch gemacht. Die von dem Kalkschlamm getrennte Lauge wird eingedämpft und als kaustische Soda in den Handel gebracht.

Der Kalkschlamm wird, da er noch 2—3 Proz. Natron enthält, getrocknet und der Rohsodaschmelze anstatt Kalk zugesetzt.

Bei den Arbeitern in Sodafabriken kommen weniger gesundheitsschädliche Momente als Gefahren bei dem Betrieb in Betracht.

Bei der Darstellung der kaustischen Soda sind namentlich die Verletzungen der Augen hervorzuheben, welche durch Verspritzen von Lauge und Abspringen fester Teilchen von Aetznatron hervorgerufen werden; Schutzbrillen dürfen bei der Arbeit an dem Schmelzkessel nicht getragen werden. Bei dem Verpacken und Musternahme von kaltem Aetznatron können dagegen Schutzbrillen verwendet werden.

Eine große Gefahr bieten die Arbeiten an dem Schmelzkessel, auf schlüpfrigem Boden gleiten die Arbeiter aus und stürzen in den Kessel. Die Gefahr wird vergrößert oder verringert durch die Art der Einmauerung des Kessels. Wir veranschaulichen durch vier Zeichnungen (S. 660) verschiedene von der englischen Parlamentskommission[1,2] beschriebene Einmauerungssysteme.

Fig. 4 zeigt die gewöhnliche Einmauerung, welche für die Arbeiter am bequemsten, aber auch am gefährlichsten ist, und zwar deshalb, weil der Kessel von einem Geländer nicht umgeben ist und der Rand nur 30 cm hoch von dem Boden entfernt liegt. Wird der Boden nicht peinlich sauber gehalten, so vermindert sich der Abstand von Boden und Rand bald sehr erheblich. Diese Schmelzkessel sind häufig mit dem dazu gehörigen Kochkessel terrassenförmig aufgestellt.

Fig. 5 zeigt turmartige Einmauerung, die selten angewandt wird und wenig zu empfehlen ist, weil die Arbeiter, um das Aufsteigen auf der Leiter zu vermeiden, von einem Kesselrand auf den anderen springen und dabei verunglücken können.

Fig. 6 zeigt die Einmauerung nach den Vorschlägen der englischen Kommission. Bei dieser Einmauerung liegt der obere Rand des Schmelzkessels 0,94 m über der Arbeitssohle, sodaß das Hineinstürzen der Arbeiter so gut wie ausgeschlossen ist. Nach Jurisch[1,2] hat diese Art der Einmauerung zur Folge, daß das Nachschöpfen und Ueberfüllen der Kessel erschwert ist und beim Verspritzen von Lauge aus dem Kessel die Augen der Arbeiter, die etwa 0,6 m über dem Kesselrand sich befinden, leicht gefährdet sind.

Fig. 7 veranschaulicht die Einmauerung, die Jurisch[1,2] empfiehlt. Die Arbeitssohle liegt 0,6 m unter dem Rand des Kessels und ist von ihm durch eine 0,4 m hohe Stufe getrennt, auf welcher das Geländer steht. Dieses ist 0,85 m hoch, sodaß es 1,25 m über der Arbeitssohle liegt. Bei dieser Art der Einmauerung ist ein zufälliges Hineinstürzen in den Kessel ebenfalls unmöglich gemacht und die Augen des Arbeiters sind mehr als 1 m über dem Rande des Kessels. Die

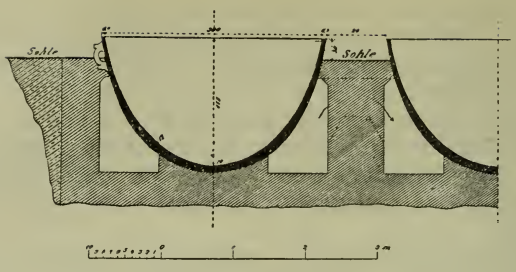


Fig. 4.

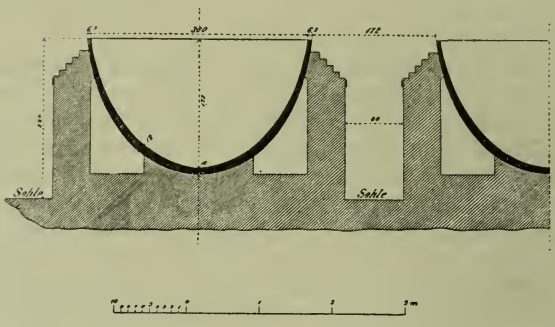


Fig. 5.

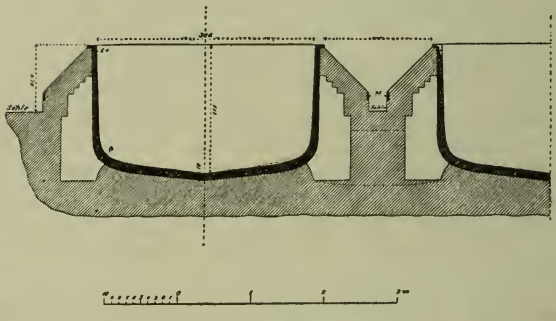


Fig. 6.

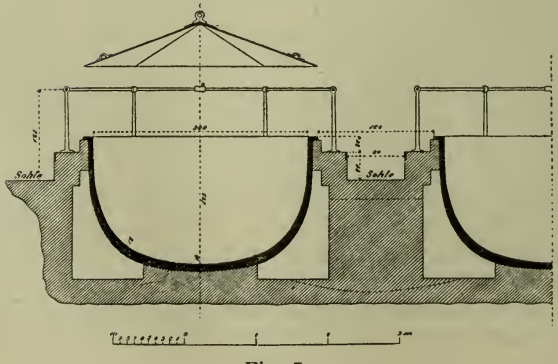


Fig. 7.

Fig. 4—7. Einmauerung von Schmelzkesseln zur Gewinnung kaustischer Soda.

Arbeiten an dem Kessel, wie das Aufstellen von Rinnen, Ueberschöpfen, Packen ist bei der geringen Senkung der Arbeitssohle nicht übermäßig erschwert.

Bei Verbrennungen der äußeren Haut mit Aetznatron wird Leinöl und Kalkwasser empfohlen. Bei Verletzungen des Auges wird eine verdünnte Lösung von Bleiacetat und Zinkacetat zum Ausspülen des Auges verwendet.

Sodarückstände.

Die bei dem Auslaugen der Soda verbleibenden Rückstände, welche größtenteils aus Schwefelcalcium, Calciumcarbonat und anderen Kalksalzen mit etwas Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Koaks und Natron bestehen, gaben häufig Anlaß zur Belästigung der Nachbarschaft von Sodafabriken, weil durch Einwirkung der Atmosphärilien auf das Schwefelcalcium die Luft, wie auch der Boden durch die Ablaufwässer sehr verunreinigt werden kann.

Die vielen zur Verwendung der Sodarückstände gemachten Vorschläge haben bisher nur geringen Erfolg gehabt.

Hier soll nur erwähnt werden das kombinierte Schaffner-Mondsche [3] Verfahren, das auf der mehr oder weniger schnellen Wirkung der Luft bez. des Sauerstoffes und der Kohlensäure der Luft auf Schwefelcalcium beruht. Die auf den feuchten Sodarückstand wirkende Luft giebt Schwefellaugen, welche Calciumsulfit, Sulfhydrat, Thiosulfat und Sulfat enthalten. Aus ihnen wird durch Zusatz von Salzsäure bez. durch Chlormagnesium der Schwefel abgeschieden.

Das Chance'sche [4] Verfahren, das in England in neuerer Zeit vielfach angewendet ist, beruht auf der Einwirkung von Kalkofenkohlensäure auf die Sodarückstände, wobei das durch die Kohlensäure in Freiheit gesetzte H_2S längere Zeit zu Calciumsulfhydrat $Ca(SH)_2$ absorbiert wird, sodaß man den Stickstoff in die Luft gehen lassen kann. Da aber die Kohlensäure später auch auf das Calciumsulfhydrat einwirkt und aus diesen H_2S wieder frei macht, so kann man durch Umstellung der Gashähne ein sehr angereichertes Schwefelwasserstoffgas (32 Proz.) in einem Gasbehälter sammeln. Aus dem letzteren entnimmt man es entweder zur Verbrennung auf Schwefel (nach dem Klaus'schen Verfahren), indem man es mit der nötigen Menge Luft (auf ein H_2S ein O) vermischt, durch glühendes Eisenoxyd leitet und den abgeschiedenen Schwefel sammelt, oder zur Verbrennung auf Schwefeldioxyd und Umwandlung in Schwefelsäure in Bleikammern benutzt.

Bei dem Chance'schen Verfahren werden 90—96 Proz. des Schwefels wiedergewonnen. Der durch die Zersetzung der Kohlensäure gebildete kohlensaure Kalk kann ebenfalls wieder verwendet werden.

Ein wesentlicher Uebelstand, der dem Leblanc'schen Verfahren anhaftet, die Erzeugung gesundheitsschädlicher Abfallprodukte, wird durch die Einführung des Chance'schen Verfahrens beseitigt.

b) Ammoniaksoda nach Solvay. Die diesem Verfahren zu Grunde liegende Reaktion beruht auf der Umsetzung von Chlornatrium mit Ammoniumbikarbonat zu Chlorammonium und Natriumbikarbonat, welch letzteres wegen seiner Schwerlöslichkeit ausfällt

und dann durch Erhitzen in Soda umgewandelt wird, während die Mutterlaugen wieder auf Ammoniak verarbeitet werden. Die Hauptvorzüge des Ammoniakverfahrens vor dem Leblanc'schen Verfahren sind, daß es weniger Kohlen erfordert, eine viel hochgradigere und ganz ätznatronfreie Soda liefert und daß es, wenn man von den Chlorcalciumlaugen absieht, kein belästigendes Nebenprodukt liefert. Die sich ergebenden Abwässer von Chlorcalcium müssen, wie bei der Kalisalzfabrikation erwähnt, in entsprechender Weise unschädlich gemacht werden. Man hat sich natürlich auch bestrebt, das Chlor aus dem sich bildenden Chlorammonium entweder als Salzsäure oder als Chor abzuscheiden und sind derartige Vorschläge von Mond und Witt[5], sowie von anderen gemacht worden. In sanitärer Hinsicht bietet die Ammoniaksodafabrikation für die Arbeiter, sowie auch für die Umwohnenden wenig Belästigung.

Erwähnt sei noch, daß man in neuerer Zeit mit Erfolg versucht hat, Chlorkalium und Chlornatrium in freies Chlor und Aetzalkalien durch den elektrischen Strom zu zersetzen. Da die Verfahren noch geheim gehalten werden, kann hier über die gesundheitsschädlichen Einwirkungen auf die Arbeiter noch nicht berichtet werden.

c) Die Herstellung der Soda aus Kryolith $AlFl_3+3NaFl$ geschieht in der Weise, daß man denselben mit Kalk aufschließt. 1 Molekül Kryolith und 6 Moleküle Kalk geben 6 Molecüle Fluorcalcium, 1 Molekül Natriumaluminit. Letztere Verbindung ist in Wasser löslich und wird durch Kohlensäure zersetzt in Soda und Thonerde. Ueber eine schädliche Einwirkung dieser Fabrikationsmethode auf die Arbeiter liegen bisher keine Angaben vor.

Salzsäure.

Die Herstellung der Salzsäure haben wir schon bei der Sodafabrikation besprochen (S. 657 ff.). Die mannigfache Verwendung jedoch, welche die Salzsäure findet, rechtfertigt noch einige Bemerkungen über ihre Wirkungen auf den menschlichen Organismus und über ihre Verunreinigungen.

Nach Hirt[6] war man früher der Ansicht, daß Salzsäuregas bis zu einer Menge von 1 Proz. unschädlich sei. Lehmann[7] hat jedoch gezeigt, wie hinfällig diese Angaben sind. Er fand, daß sich schon bei 0,01 Proz. Salzsäuregas in der Luft Reizerscheinungen einstellten, bei 0,1—0,15 Proz. starben Tiere in wenigen Stunden. Ein kräftiger Mann fand die Luft bereits nach einem Gehalt von 0,005 Proz. Chlorwasserstoff unerträglich, sodaß die Luft nach Lehmann's Ansicht in Fabriken höchstens 0,001 Proz. enthalten sollte, und nicht, wie Hirt angiebt, bis 1 Proz.

Die Industrien, bei denen die Arbeiter durch Salzsäuregas belästigt werden können, sind neben der Sodafabrikation[8] die künstliche Düngerfabrikation, die Kattundruckerei, die Chlorbleicherei, die Glasfabrikation, Feldziegelei und Töpferei, das Beizen der Metalle mit Antimonchlorür, das Vulkanisieren des Kautschuks und des Oeles durch Chlorschwefel und das Beizen der Lumpen zum Zweck der Zerstörung der vegetabilischen Fasern in den halbwollenen Lumpen.

Bei der Verwendung der rohen Salzsäure muß darauf Rücksicht genommen werden, daß dieselbe gewöhnlich stark arsenhaltig ist. Das Arsen stammt aus der Pyritschwefelsäure, die zur Zersetzung des Chlornatriums benutzt wurde. Durch Verwendung dieser

arsenhaltigen Säure zum Auflösen von Metallen, z. B. zur Darstellung von Chlorzink, wie auch zum Reduzieren von organischen Nitroverbindungen mittels Zink und Salzsäure sind Vergiftungen durch Arsenwasserstoff, wie wir bei diesem noch näher beschreiben werden, vorgekommen.

Chlor und Chlorkalk.

Die Herstellung des Chlors und des Chlorkalks geschieht entweder durch Oxydation der wässerigen Salzsäure mittels Braunstein oder durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen nach dem sog. Deacon-Prozeß oder durch den Weldon-Pechiney-Prozeß und den Solvay-Prozeß, wie bei der Verarbeitung der Kalisalzabfalllaugen erwähnt.

Bei dem ältesten Verfahren der Chlorkalkdarstellung aus Salzsäure und Braunstein

$$\left.\begin{matrix} MnO_2 \text{ Braunstein} \\ 4ClH \text{ Salzsäure} \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} \text{Chlor } (Cl_2) \\ \text{Manganchlorür } (MnCl_2) \\ \text{Wasser } (2H_2O) \end{matrix}\right.$$

wird die Salzsäure mit dem Braunstein in Steinbehältern, die mit einem Deckel geschlossen sind und ein Ableitungsrohr für die Gase und verschiedene Oeffnungen für die Einfüllung des Braunsteins und Zuführung der Salzsäure haben, in Berührung gebracht. Das sich entwickelnde Chlor wird in Absorptionskammern geleitet, die aus dichtem, geteertem Sandstein bestehen und auf deren Boden Aetzkalk etwa in der Höhe von 10 cm ausgebreitet ist. Je nach der Größe sind die Kammern mit einem oder zwei Entwickelungsapparaten verbunden. Sind die Thüren der Kammern verschlossen, so wird durch die Decke der Absorptionskammer Chlor eingeleitet. Ist die Operation beendet, so verbindet man die Chlorkammer mit dem Schornstein, um das ungebundene Chlor aus der Kammer zu entfernen; hierauf wird durch Umschaufeln der Chlorkalk gemischt, dann aus der Kammer entfernt und in Fässer verpackt. Um hochgradigen Chlorkalk zu erzielen, muß man den Kalk, nachdem man eine zeitlang Chlor eingeleitet hat, in der Absorptionskammer umschaufeln. Bevor die Arbeiter die Kammer betreten, muß das Chlor auch aus den Kammern durch Absaugen entfernt werden. (Siehe Fabrikordnung S. 668.) Bei dem Umschaufeln und Entleeren müssen die Arbeiter, um schlimme gesundheitsschädliche Einwirkungen zu verhindern, Respiratoren tragen, die zweckmäßig mit unterschwefligsaurem Natron getränkte Schwämme enthalten. Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln leiden doch die Arbeiter sehr häufig an Bluthusten und Entzündungen der Atmungsorgane, welche oft in chronische Katarrhe übergehen, die zu tieferen Lungenerkrankungen führen.

Wir geben in nachstehendem die Beschreibung eines Apparates, der die bisherigen Schädlichkeiten bei der Herstellung von Chlorkalk, besonders das Einatmen von staubigem Chlorkalk und von schädlichen Gasen, vermeiden will.

Nach Mitteilung von R. Hasenclever [9b] (s. Fig. 8—11, S. 663) besteht der von der chemischen Fabrik Rhenania verwendete Apparat aus übereinanderliegenden Röhren (1 : 45); es sind 4 davon angeordnet (*A B C D*), wovon, je nachdem die Menge des zu absorbierenden Chlorgases groß oder klein ist, eine größere oder kleinere Anzahl zu einem System vereinigt werden.

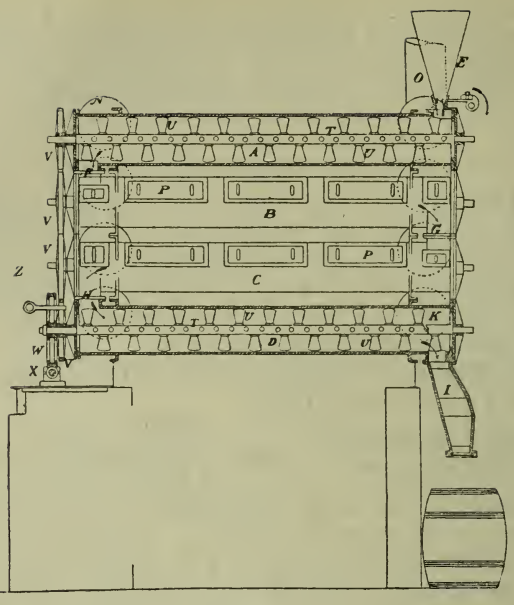


Fig. 8.

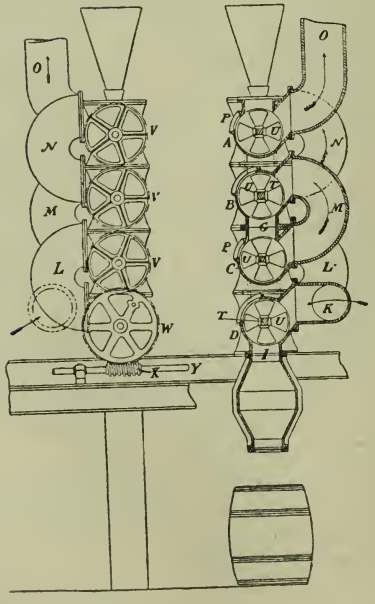


Fig. 9.

Seitenansicht des Apparats zur Erzeugung von Chlorkalk.

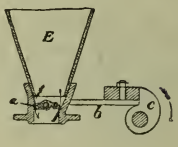


Fig. 10.
Trichter.

Fig. 11.
Schaufelblätter.

Fig. 8—11. Apparat zur Erzeugung von Chlorkalk.

Jedes Rohr ist mit einem Rührwerk versehen, welches durch ein an einem Ende der Achse angebrachtes Stirnrad bewegt wird und gleichzeitig als Transportschnecke wirkt. Die Achse des unteren Rührwerks wird vermittels Schnecke und Schneckenrad bewegt und überträgt die Bewegung durch ein Stirnrad auf die darüberliegenden Rührer. Das Schneckenrad *S* sitzt lose auf der Achse des unteren Rührwerks und wird durch einen Stift *T* mit dem Stirnrad verbunden, wenn das Rührwerk arbeiten soll. Wird der Stift *T* entfernt, so bleiben sämtliche Rührwerke des Apparates stehen. Der Kalk, im Trichter *E* aufgegeben, wird vom oberen Rührer vorwärts nach dem anderen Ende des Rohres *A* hingeschafft und fällt durch den die Rohre *A* und *B* verbindenden Stutzen *F* in das Rohr *B*. In diesem wird der Kalk alsdann durch das Rührwerk rückwärts nach dem Stutzen *G* geschoben und fällt in das Rohr *C*. In gleicher Weise in *C* vorwärts und in *D* rückwärts bewegt, gelangt der nunmehr fertige Chlorkalk in den Sammelkasten *J* und wird von dort durch Oeffnen eines Schiebers in die zur Versendung bestimmten Fässer gefüllt. — Der Chlor tritt auf der Seite bei *K* in das Rohr *D* ein, geht durch das am Ende befindliche Verbindungsstück *L* nach Rohr *C* und von dort durch die Stutzen *M* und *N* von einem Rohr zum anderen und entweicht bei *O*. Der Trichter *E* hat an seinem unteren Teile eine Art Drosselklappe, welche durch einen auf einer Achse befestigten Daumen geöffnet und geschlossen wird, um die Kalkaufgabe möglichst gleichförmig und regelmäßig machen zu können. Zur bequemen Kontrolle der Rühr- und Transportschnecken haben die Rohre *A B C D* Oeffnungen, welche mit Deckel *P* dicht zu verschließen sind. Jeder Cylinder hat ein Zahnrad *V*. Der Antrieb geschieht durch die Welle *Y*, der Schraube *X* und des Schraubenrades *W*. Die Spindel *Z* dient zum leichten Auslösen oder Einschalten des Rührwerks, indem das Rad *W* lose auf der Welle drehbar ist. Um diese 4 Rührwerke zu treiben, ist etwa eine Pferdekraft erforderlich. Der Arbeitslohn stellt sich auf etwa 0,6 M. für 1 Tonne fertigen Chlorkalk einschl. Löschen und Sieben des Kalkes, Bedienung der Apparate und Verpacken der fertigen Ware. Der Vorteil des mechanischen Apparates besteht weniger in einer Verminderung der Fabrikationskosten als hauptsächlich in einem besseren Schutze der Arbeiter. Ein Einatmen von staubigem Chlorkalk und von schädlichen Gasen wird wesentlich vermindert im Vergleich zu allen sonstigen Einrichtungen. Vier Cylinder mit Rührwerk liefern täglich etwa 1 Tonne Chlorkalk. Beim Arbeiten mit dem konzentrierten Gas darf der Apparat nur dann und wann in Bewegung gesetzt werden, damit sich der Kalk nicht zu hoch erhitzt.

J. M. und A. Milne[1 2] haben einen Apparat konstruiert (s. Fig. 12 S. 666), der aus einer Kammer mit 3 übereinanderliegenden Fächern besteht. In jedem Fache bewegt sich ein Band ohne Ende, auf dessen oberer Seite der Chlorkalk durch die ganze Kammer fortbewegt wird, um am Ende auf das Band des nächst tiefer liegenden Faches zu fallen. Von der Decke jedes Faches reichen ausgezackte Kratzer bis nahe auf das Band herab, sodaß der darauf befindliche Chlorkalk stets eine frische Oberfläche erhält. Das Chlorgas strömt der Bewegung des Kalkes entgegen und verbindet sich mit diesem.

Die bei der Chlorentwickelung mit Braunstein resultierenden Manganchlorürlaugen, welche früher ein sehr lästiges Abfallprodukt bildeten, das die Wasserläufe der Umgebung verunreinigte,

werden jetzt nach dem sog. Weldon'schen Regenerationsverfahren verbreitet und das darin enthaltene Mangan als Kalkmanganit abgeschieden. Zu diesem Zweck werden die Abwässer zuerst mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, klären gelassen und dann die klare Lauge mit Kalkmilch versetzt. Nach dem Zusatz der letzteren wird Luft mittels eines Gebläses durch die Flüssigkeit hindurchgepreßt, bis die Oxydation des Manganoxyduls erfolgt ist. Das sich als schwarzer Schlamm abscheidende Kalkmanganit wird nach dem Trennen von der Lauge wieder zur Chlorgewinnung benutzt.

Die chlorcalciumhaltige Lauge muß, wie bei den Abwässern der Kalisalzfabrikation (S. 671) beschrieben, behandelt werden.

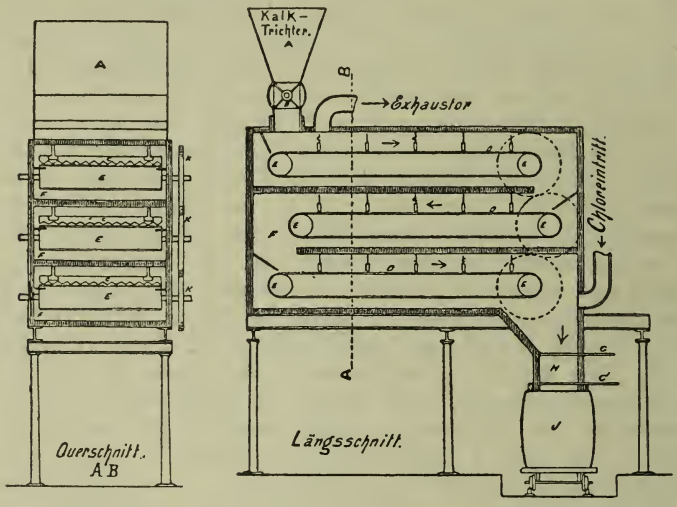


Fig. 12. Apparat zur Erzeugung von Chlorkalk nach J. M. und A. Milne.

Bei dem Deacon'schen Verfahren findet die Abspaltung des Chlors aus der Salzsäure durch Hindurchleiten der letzteren durch eine Anzahl von Kammern von 3—4 m Höhe und 2—3 m Breite und Länge, welche mit Kupfervitriol getränkte Thonkugeln enthalten, statt. Salzsäure und Luft werden vor dem Einleiten in die Kammern auf 300—400° erhitzt und durch die von außen geheizten Kammern geleitet. Die von den Sulfatöfen entweichende Salzsäure kann, nachdem sie mit der nötigen Menge Luft gemischt ist, direkt in die Zersetzungskammern geleitet werden. Das aus den Zersetzungskammern entweichende Chlor enthält immer noch Salzsäure, welch letztere durch Waschen mit Wasser daraus entfernt werden muß; hierauf wird es gekühlt und dann in besonders konstruierten Türmen zur Herstellung von Chlorkalk benützt. Besondere hygienische Vorteile oder Nachteile bietet das Deacon'sche Verfahren gegenüber dem anderen älteren Verfahren nicht.

Auch durch Elektrolyse des Chlorkaliums bei Gegenwart von Kalk wird Chlorkalk gewonnen. Nach R. Hasenclever[9b] bringt die Gesellschaft „Elektron" bereits jährlich mehrere Tausend Tonnen Chlorkalk auf den Markt, welche nach diesem Verfahren hergestellt werden.

CHEMICAL SOCIETY
BURLINGTON HOUSE, W.

Statt des Chlorkalkes wird das Chlor in neuerer Zeit auch komprimiert in eisernen Flaschen als flüssiges Chlor in den Handel gebracht.

Das Chlor und der Chlorkalk finden in der Technik hauptsächlich Verwendung zur Zerstörung von Farbstoffen in der Papierfabrikation, zur Schnellbleiche von Baumwoll-, Leinen- und der übrigen vegetabilischen Fasern, zur Herstellung des Chloroforms, Chloralhydrats u. s. w.

Die dauernde Einatmung einer schwach chlorhaltigen Luft, wie dieselbe bei der Chlorkalkfabrikation und der Schnellbleiche entsteht, ist zwar nicht geeignet, akute Vergiftungen hervorzurufen, doch hat man ihre schädlichen Wirkungen manchmal unterschätzt. Die älteren Arbeiten über die Giftigkeit des Chlors führen wir in dem Litteraturverzeichnis [10] an.

Neuere Versuche über die Wirkung von Chlor und Brom auf den Organismus von K. B. Lehmann [11] ergaben, daß 1 Mol. Chlor fast genau so wirkt wie 1 Mol. Brom. Bei Tierversuchen ergaben schon Verdünnungen von 1 : 1000000 (1 ccm in 1 cbm) Reizerscheinungen; 1 : 1000000 bewirkte aber bereits schwere Lungenaffektionen, Blutungen u. dergl. Daher ist eine solche chlorhaltige Luft für Fabriken bereits unzulässig. — Auf Menschen wirkte eine Luft, welche in 22 l 0,08 ccm Chlor, entsprechend 0,00037 Proz., enthielt, schon sehr heftig ein. In einer Papierfabrik enthielt die Luft bei den Holländern 0,00018 Proz. und wirkte dabei bereits lästig. Demnach dürfte für Fabrikräume 0,0005 Proz. (5 ccm in 1 cbm) Chlor selbst für kürzeren Aufenthalt als die äußerst zulässige Verunreinigung zu bezeichnen sein.

Bei akuten Vergiftungsfällen durch Chlorgas ist die schnelle Anwendung von Excitantien dringend geboten; zur Inhalation wird Ammoniak und starker Spiritus oder das Riechen an Spiritus aetheris nitrosi empfohlen. Der krampfhafte Hustenreiz wird durch Einatmen von Wasserdämpfen oder Chloroformdämpfen wesentlich gemildert.

Fabrikordnung der United Alkali Co.

Jeder Sulfatarbeiter ist an folgende Regeln gebunden:

1) Die Sulfatschale darf nicht in zu heißem Zustande beschickt werden.

2) Mit dem Einfließenlassen der Schwefelsäure darf nicht früher begonnen werden, als bis alles Salz, welches die Beschickung bilden soll, eingeworfen und die Thüre vorgestellt ist.

Wenn während des Einfließens der Schwefelsäure Salzsäuredämpfe aus der Arbeitsöffnung zu entweichen beginnen, so muß der Zufluß der Schwefelsäure sofort gemäßigt oder, wenn nötig, auf einige Zeit ganz unterbrochen werden.

4) Der Schieber zwischen der Schale und dem Ofen muß so dicht schließend wie möglich gehalten werden.

5) Während der Arbeit im Ofen müssen alle Thüren, soweit irgendwie angängig, geschlossen gehalten werden.

6) Die Oeffnung, welche aus dem Innern des Ofens nach einem Abzugskanal führt, muß stets frei gehalten werden. Sobald Gas aus einem Ofen zu entweichen beginnt, muß der Schieber in dem Abzugskanal herausgezogen werden.

7) Alle Posten Sulfat, welche fertig geröstet worden sind, müssen alle 2 Stunden einmal in die Kühlkammer gezogen werden, nämlich um 7,30, 9,30 und 11,30 Uhr vormittags, 1,30, 3,30, 5,30, 7,30, 9,30 und 11,30 Uhr nachmittags, 1,30, 3,30 und 5,30 Uhr morgens.

Sollte eine Post um die fällige Zeit noch nicht fertig calciniert sein, so muß sie im Ofen bleiben, bis die Calcination beendet ist oder bis der Aufseher gestattet, daß sie in der Kühlkammer gezogen wird.

8) Wenn von dem heißen Sulfat, welches in Karren geladen wird, oder nach-

dem man es im Vorratsraum ausgeschüttet hat, noch Dämpfe entweichen, so muß kaltes Sulfat darauf geworfen werden, um die Entwickelung von Dämpfen soviel wie möglich zu verhindern.

Jeder Arbeiter, welcher vorstehende Regeln verletzt, ist für jede Verletzung einer Strafe von 2 sh. 6 d. ausgesetzt.

Fabrikordnung der United Alkali Co.

Jeder Chlorkalkarbeiter, wo er auch beschäftigt sein mag, hat sich folgenden Regeln zu unterwerfen:

1) Weldonschlamm darf nicht zu rasch in einen Chlorentwickler eingelassen werden, daß dadurch Chlor aus den Wasserverschlüssen oder sonstigen Dichtungen ausbläst.

2) Ein Chlorentwickler darf nicht eher abgelassen werden, als bis alles Chlor, soweit wie praktisch erreichbar, abgetrieben worden ist.

3) Jeder Wasserverschluß an der Chlorleitung zwischen Chlorentwickler und Chlorkammer muß täglich mindestens zweimal untersucht werden, ob er dicht ist, nämlich einmal zwischen 6—8 Uhr morgens und zwischen 5—7 Uhr abends.

4) Eine Chlorkalkkammer darf nicht eher geöffnet werden, als bis alles freie Chlor soweit, als praktisch erreichbar, nach einer anderen Kammer abgezogen ist.

5) Wenn die Speisung einer Chlorkalkkammer zu reichlich stattfindet, so muß die Chlorerzeugung im Entwickler gemäßigt oder die Hauptleitung sofort mit einer anderen Kammer verbunden werden.

6) Wenn in der Austrittsöffnung der letzten Kammer einer Gruppe oder in dem Abzugsrohre nach dem Schornstein oder dem Exhauster Chlorgas wahrnehmbar wird, so muß sofort eine neue mit Kalk beschickte Kammer angehängt oder Zug gemäßigt werden. Der Arbeiter an der Sulfatschale (Deacon) oder an dem Chlorentwickler (Weldon), welcher das in die Chlorkalkkammern gehende Chlor liefert, muß sofort instruiert werden, die Entwickelung von Chlorwasserstoff oder Chlorgas zu mäßigen.

7) Aus den Deacon'schen Chlorkalkkammern darf kein Muster gezogen werden, so lange aus der zugehörigen Sulfatschale Chlorwasserstoff entwickelt wird.

1) **Lunge** *u.* **Rohrmann**, *Zeitschr. f. angew. Chemie* (1889) 385.
2) **Thelen**, *Chem. Industrie* (1880) 240.
3) **Schaffner-Mond**, *Jahresber. f. chem. Techn.* (1868) 185.
4) **Chance**, *Journ. soc. of Arts* (1832) 724 *u. Journ. of Chem. Soc.* (1882) 264, (1883) 202.
5) **Witt**, *D. R. P.* 34, 395.
6) **Hirt**, *Gasinhalationskrankheiten, Handb. d. Hyg., Leipzig* 1882.
7) **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* (1886) 16, (1892, 1893, 1894).
8) **Schauenstein**, *Sodafabrik in gesundheits-polizeil. Beziehung, Wiener Wochenbl.* (1857) 33.
9*a*) **Hasenclever**, *Chem. Industrie* (1891) 193.
9*b*) **Hasenclever**, *daselbst* (1893) 372. — **Wagner-Fischer**, *Jahresber. f. chem. Techn.* 1893) 416.
10) **Orfila**, *Toxikologie* 1. *Bd.* (1854) 67 *ff.* — **Husemann**, *Handb. d. Toxikologie* 774 *ff.*, *Berlin* 1862. — *Worauf hat die Sanitätspolizei hinsichtlich der Anlage und des Betriebes der Schnellbleichen zu achten? Casper's Vierteljahrsschr. N. F.* 3. *Bd.* (1865) 1, 47. — **Pappenheim**, *Handb.* 1. *Bd.* (1868) 394 *ff.* — **Cameron**, *Tod durch Inhalation von Chlorgas, Dubl. Journ.* 49. *Bd.* 116, *Febr.* 1870. — **F. Falk**, *Spasmus glottidis bei gewaltsamen Todesarten, Eulenberg's Vierteljahrsschr. N. F.* 14. *Bd.* 1. *H.* (1872) 6 *ff.* — **Eulenberg**, *Gewerbehyg.* 41 *ff.* — **Layet-Meinel**, *Allg. u. spec. Gewerbepathologie u. Gewerbehyg.* 84, 90 *u. s. w.* — **Böhm**, *Intoxikationen durch Metalloide* (1880) 3.
11) **K. B. Lehmann**, *Pharmak. Ztg.* (1887) 637.
12) **Jurisch**, *Ueber die Gefahren der Arbeiter in den chemischen Fabriken, Unfallverhütungsmittel und Arbeitsbedingungen, Berlin* 1895, *p.* 15.
13) **Jurisch**, *Hyg. Rdsch.* (1896).

7. Kalisalze.

Die in der Technik verwendeten Kalisalze stammen entweder aus der Asche der Pflanzen oder aus den in Staßfurt und Leopoldshall neben Steinsalz gewonnenen rohen Kalisalzen. Die verschiedenartigen Kalisalze, welche mit Steinsalz (NaCl), Anhydrit ($CaSO_4$), Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), Tachhydrit ($CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$),

Boracit und Staßfurtit ($2Mg_3B_8O_{15}$, $MgCl_2$), Reichardtit ($MgSO_4 + 7H_2O$) gemeinsam vorkommen, sind: 1) Carnallit ($KCl\ MgCl_2$) das wichtigste und kalireichste Salz; 2) der Kainit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$; 3) der Polyhalit ($2CaSO_4$, $MgSO_4$, $K_2SO_4 + 2H_2O$); 4) der Schoenit ($K_2SO_4\ MgSO_4 + 6H_2O$). Bei der bergmännischen Gewinnung der Kalisalze hat man bei dem Anhauen von Schichten zuweilen das Auftreten von Schwefelwasserstoff gefunden, wodurch Vergiftungen von Bergleuten vorgekommen sind. Der Schwefelwasserstoff wird durch die Reduktion[1] von Kaliumsulfat in Berührung mit organischen Substanzen oder Wasserstoff entstanden sein (vgl. S. 266, 308).

Bei der Verarbeitung der Abraumsalze werden folgende Produkte gewonnen: Chlorkalium; schwefelsaures, kohlensaures Kali, schwefelsaures Natron, Magnesiasalze, und zwar Chlormagnesium und schwefelsaure Magnesia, Brom, Bromsalze, Borsäure und Borax.

Das wichtigste Material für die Gewinnung der Kalisalze ist der Carnallit. Die aus den Gruben kommenden Kalisalze werden entweder auf Mühlen, ähnlich den Kaffeemühlen, oder auf Steinbrechern zerkleinert. Bei den letzteren sind dadurch Unfälle[2] veranlaßt worden, daß Arbeiter, um bei zu harten Stücken und Verstopfungen nachzuhelfen, von unten mit Stöcken der Masse beizukommen suchten und dabei ins Getriebe gerieten. Zur Verhütung dieser Unfälle müssen die seitlichen Oeffnungen durch ein Drahtgitter geschlossen werden.

Bei der Beschickung der Mühlen, die von oben her stattfindet, und bei welchen die Einfüllöffnungen auf gleichem Niveau mit dem Fußboden liegt, auf dem der Arbeiter steht, sind Unglücksfälle[3] dadurch vorgekommen, daß die Arbeiter ausglitten und in die Mühle fielen. Die nachstehend beschriebene und S. 670 abgebildete, zweckmäßige Vorrichtung soll diesen Uebelständen vorbeugen:

Fig. 13 zeigt den Aufriß (Vorderansicht), Fig. 14 den Grundriß und Fig. 15 einen Querschnitt *C D* der Mühle. In 14 sind zu beiden Seiten des zur Mühle gehörigen Hauptbügels *A B* zwei Schutzbügel *a* und *b* (hochkantig mit dem Querschnitt 20 + 70 mm) angebracht, durch welche die Rundeisenstücke *cc* (23 mm Durchmesser) gelegt sind, die sich stumpf auf die Hinterseite des Mühlenrandes aufsetzen, während die Vorderseite zum Hineinwerfen der Salzstücke offen gelassen ist.

Ferner bezeichnet *d*, Fig. 14 und 15, ein Schutzblech (Bord) an der Einwurfseite der Mühle, 13 cm hoch, die Linie *ee*, Fig. 15, giebt das Niveau des umliegenden Fußterrains an.

Die Gewinnung des Chlorkaliums aus dem Carnallit beruht 1) darauf, daß sich der letztere leichter als Steinsalz und Kieserit löst und 2) auf der leichteren Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser unter Abscheidung von Chlorkalium und Löslichwerden des Chlormagnesiums.

Gesundheitsschädigende Einflüsse auf die Arbeiter kommen bei der Verarbeitung der Kalisalze nicht vor; nur ereignen sich Unfälle an den Siedepfannen und beim Entleeren und Reinigen derselben.

Um das Ausgleiten und Hineinstürzen der Arbeiter

beim Reinigen der Pfannen zu verhüten, wird in den amtlichen Berichten der Fabrikinspektoren [4] eine Schutzvorrichtung angegeben, die im wesentlichen aus einer vor der Pfanne angebrachten gerippten Standplatte für den Arbeiter besteht.

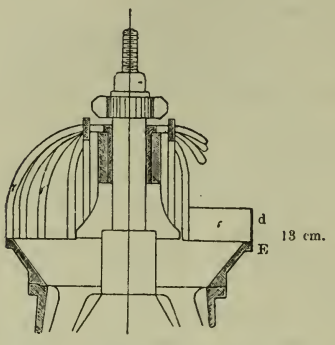


Fig. 13.

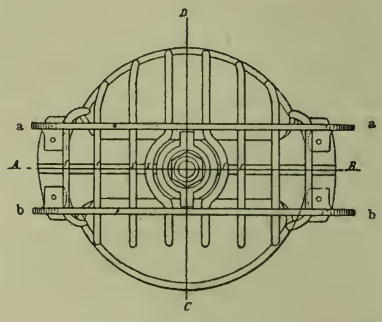


Fig. 14.

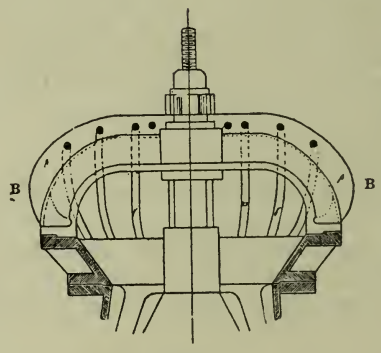


Fig. 15.

Fig. 13—15. Mühle zum Zerkleinern von Kalisalzen.

Als Ersatz der Handarbeit bei dem zu schweren Unfällen durch Ausgleiten leicht Anlaß gebenden Ausschöpfen von Salzen aus Eindampfpfannen wird in der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg der Thelen'sche Apparat (Fig. 16—17) angewendet [5].

Auf der durch Zugstangen *ZZ* vor Durchbiegung gesicherten Achse *CC* sind durch ein Armsystem vier Stangen *HH* befestigt, an letzteren frei hängende Krätzer *SS*, die schraubenförmig gegeneinander versetzt sind und den Transport der Salze in der halbrunden Pfanne *T* von rechts nach links bewirken. Am Ende werden die Salze durch eine Schaufel *K* ausgeschöpft. Die Achse *CC* erhält ihre Drehung durch das Schneckenrad *A*. Fig. 17 veranschaulicht die ganze Konstruktion der Einrichtung.

In neuerer Zeit findet auch noch der Wüstenhagen'sche [6] Vakuumapparat Anwendung für Verdampfung der Laugen, mit welchem die Verhütung von Unglücksfällen durch Verbrühungen bezweckt wird.

Die Verarbeitung der übrigen Salze des Kainits, Kiesirits etc. hat kein sanitäres Interesse; dieselbe sei daher übergangen.

Die Abwässer der Chlorkalifabriken[7], sowie auch der damit verbundenen Salzsiedereien, Ammoniaksoda- und Chlorkalkfabriken enthalten eine große Menge Chloride, besonders Chlormagnesium und Chlorcalcium. Diese Salzwässer ergießen sich durch verschiedene Nebenflüsse von den Staßfurter, Ascherslebener und Bernburger Werken größtenteils in die Elbe und haben das Flußwasser nahe ihrer Einmündungsstelle in gefahrdrohender und nachteiliger Weise verunreinigt[7 8 9].

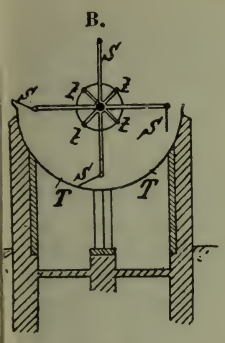


Fig. 16.

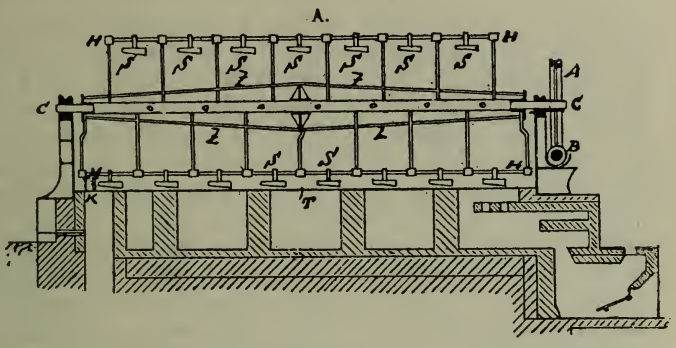


Fig. 17.

Fig. 16 und 17. Apparat von Thelen zur Gewinnung von Salzen beim Eindampfen.

Eine Abhülfe war hier dringend notwendig, weil die veränderte Beschaffenheit des Wassers dasselbe als Trinkwasser und für die Zwecke der Technik unbrauchbar machte und den Fischbestand gefährdete. Es ist deshalb auch als ein großer Fortschritt zu betrachten, daß man seit einiger Zeit sich mit Erfolg bemüht hat, die Chlormagnesium- und Chlorcalciumlaugen zur Gewinnung von Chlor- und Salzsäure zu benutzen.

Von den zahlreichen hierfür vorgeschlagenen Verfahren wollen wir nur erwähnen die Verfahren von Solvay[10], Weldon und Pechiney[11], Eschelmann[12], Vogt[13], Heinzerling und Schmid[14], Neustaßfurt[15], die alle darauf beruhen, das Chlormagnesium bez. auch das Chlorcalcium durch Wasserdampf bei hoher Temperatur zu zerlegen in Salzsäure oder in Salzsäure und Chlor und in Magnesia- bez. Kalk.

Die öffentliche Gesundheit, wie auch die Gesundheit der Arbeiter kann durch die Fabrikation der Potasche und des Aetzkali in gleicher Weise wie durch die Sodafabrikation geschädigt werden; es sei deshalb auf das (S. 659 ff.) Gesagte verwiesen.

1) **H. Precht**, *Zeitschr. f. angew. Chemie* (1891) 356.
2) *Amtl. Jahresberichte der m. d. Beaufsicht. von Fabriken betrauten Beamten* (1879) 106.
3) *Daselbst.*
4) *Daselbst.*
5) **Thelen**, *D. R. P.* 771.
6) **Wüstenhagen**, *Wagner's Jahresber. der chem. Techn.* (1883) 310.

7) **König**, *Verunreinigung der Gewässer* (*Berlin* 1882) 398.
8) **Schreiber**, *Tagebl. der Naturforscher u. Aerzte* (*Magdeburg* 1884) 276. — **Ohlmüller**, *Arb. a. d. Kais. Gesundh.* 6. *Bd.* 319 (1890). — **Rubner**, *Hyg. Rundsch.* (1895) 925.
9) **Kraut**. *Welche Bedeutung hat der Zufluſs der Effluvien der Chlorkaliumfabriken bei Staſsfurt, Aschersleben und Bernburg für den Gebrauch des Elbwassers? Als Manuskript gedruckt, Darmstadt.*
10) **Solvay**, *D. R. P.* 1185. 13528. 34404. 51183. 34690.
11) **Weldon** *und* **Pechiney**, *Process Dewar, Journ. of Soc. Chem. Industry* (1887) 773.
12) **Eschelmann**, *D. R. P.* 17058.
13) **Vogt**, *D. R. P.* 37083.
14) **Heinzerling** *und* **Schmid**, *D. R. P.* 41996.
15) **Neustassfurt**, *D. R. P.* 51209.

8. Ammoniak und Ammoniaksalze.

Die Hauptquellen der heutigen Ammoniakgewinnung sind die Kondensationswasser der Gasfabriken, der Coakereien und die Hochofengase. In geringerem Maße wird aus den Fäkalien der größeren Städte, sowie bei der Verarbeitung von Melasse der Rübenzuckerfabriken und bei der Borsäuregewinnung Ammoniak gewonnen.

Die Verarbeitung des Gaswassers und der Kondensationswasser der Coakereien geschieht in der Weise, daß man dasselbe, nachdem es vorher von den teerartigen Bestandteilen durch Absetzenlassen getrennt worden ist, unter Zusatz von Kalkhydrat der Destillation unterwirft. Das ausgetriebene Ammoniak wird gewöhnlich in Schwefelsäure geleitet und in rohes Ammoniumsulfat übergeführt. Hierbei bedient man sich vielfach des Grüneberg'schen Apparates, der im wesentlichen dem Kolonnenapparat der Spiritusfabrikation nachgebildet ist. Das bei dieser Fabrikation erhaltene Ammoniumsulfat dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Salmiakgeistes und der übrigen Ammoniaksalze. (Vergl. auch die Teerindustrie in dies. Bd. S. 817 ff.).

Zur Gewinnung von Ammoniak aus tierischen, stickstoffhaltigen Substanzen werden Knochen, Horn, Leder, Fleisch von gefallenen Tieren, menschliche und tierische Exkremente verkohlt. Die organische Substanz derselben verwandelt sich beim Verkohlen zum größten Teil in $(NH_4)_2\ CO_3$, $(NH_4)_2\ S$, Cyan und Wasser. Das entstehende $(NH_4)_2\ CO_3$ setzt sich zum Teil in festem Zustande als Hirschhornsalz ab, oder bleibt als Hirschhorngeist in wässriger Lösung. Die Kondensation der entweichenden Gase geschieht in kleineren Anlagen durch eine Reihe hintereinander stehender Fässer, im Großbetriebe in zwei durch ein weites Bleirohr zusammenhängenden Bleikammern. Die sich absetzenden braunen Krusten werden zur Reinigung in eisernen Töpfen mit Bleideckel, welche durch die Feuerung des Ofens mit erhitzt werden, sublimiert. Sicherheitsventile sind hier der häufigen Verstopfungen wegen sehr am Platze.

Die Herstellung des Salmiakgeistes oder der wässrigen Auflösung des Ammoniaks geschieht durch Zersetzung von Ammoniumsulfat oder Rohsalmiak mit Aetzkalk in einer Destillierblase. Das Ammoniakgas wird in einen Absorptionsapparat geleitet.

Die Herstellung der technisch wichtigeren Ammoniaksalze, Ammoniumsulfat, Salmiak oder Chlorammonium, Ammoniumkarbonat, Ammoniumniträt haben kein besonderes hygienisches Interesse, weil besondere Erkrankungen bei der Fabrikation dieser Salze nicht beobachtet worden sind. Nur bei den Arbeitern, die das Ammoniumkarbonat aus den Sublimiergefäßen herausnehmen, sollen (nach Hirt) zuweilen üble Zufälle „Ammoniakgasvergiftungen“ vorkommen, doch

glauben wir, daß sie auf organische Basen zurückzuführen sind, die in den Destillationsprodukten auftreten.

Besonders ausgeprägt kommen die Folgen der Einatmung von Ammoniakdämpfen bei Arbeitern vor, die sich mit der Darstellung von Lakmusfarben aus den verschiedenen Flechtenarten, speziell von Orseille, Persio oder Cudbear beschäftigten. Diese Farben sind jedoch heute durch die Anilinfarben verdrängt und haben daher keine große Bedeutung mehr.

Da Ammoniak als prophylaktisches Mittel gegen Quecksilbervergiftung empfohlen worden ist, so sind auch bei übermäßiger Besprengung mit Ammoniak Vergiftungserscheinungen beobachtet worden.

Ferner kommt noch das Ammoniak in Anwendung und kann gesundheitsschädliche Wirkungen ausüben bei den Eismaschinen, Leuchtgasfabriken, Blutlaugensalzdarstellung, Ammoniaksodafabriken, bei der Herstellung von Silberspiegeln, in Kattundruckereien etc.

Die akute Ammoniakvergiftung[1] äußert sich durch Brustbeklemmungen, die sich bis zu Erstickungsanfällen steigern, und enormer Blutdrucksteigerung mit Ischurie, wobei der Schweiß nachträglich einen ammoniakalischen Geruch annimmt. Nach Belky[2] reduziert das Ammoniakgas das Oxyhämoglobin des Blutes; es kann daher durch Asphyxie der Tod eintreten. Bei rechtzeitiger Unterbrechung der Einatmung kann sich das Oxyhämoglobin des Blutes wieder zurückbilden.

Bezüglich der Menge von Ammoniakgas, die zu Vergiftungen führte, hat Lehmann nachgewiesen, daß schon bei 0,05 Proz. Ammoniakgehalt der Luft sich Reizerscheinungen zeigen (während Hirt[3] fälschlich annahm, daß bis zu 4 Proz. Gehalt unschädlich seien). Lehmann[4] fand weiter, daß bei einem Ammoniakgehalt von 0,06 Proz. der Tod von Tieren zuweilen schon nach $1\,^1/_2$ Stunden eintrat. Einige Tiere ertragen mehr. Kohlensaures Ammonium wirkt wie freies Ammoniak. Menschen können bei einiger Gewöhnung 0,03 bis 0,05 Proz. Ammoniak vertragen.

Nach Lehmann[4b] werden mindestens 78 bis 86 Proz. des in der Luft enthaltenen Ammoniaks durch den menschlichen Körper, und zwar hauptsächlich durch die Nasenschleimhaut absorbiert.

Der bei der Destillation der Gaswässer und der Kondensationswässer der Kokereien in den Destillationsgefäßen verbleibende Rückstand darf nicht in die öffentlichen Wasserläufe gelangen, sondern muß erst durch Absitzen geklärt werden. Die geklärten Abwässer müssen, falls nötig, abkühlen und können erst nach starker Verdünnung mit reinem Wasser den öffentlichem Wasserlauf zugeführt werden[5].

1) **Nysten**, *Gaz. méd. de santé*, 21. *Mai* 1861. — *Revue méd.* (1825) 1. *Bd.* 265. — **Galtier**, *Traité de Toxicolagie* 2. *Bd.* 766. — **Suochard**, *Journ. de Chim. méd.* (1840) 499. — **Kraus** *u.* **Pichler**, *Handbuch* 1. *Bd.* 201. — **Halfort** *a. a. O.* 260. — **Taylor**, *Die Gifte in gerichtlich medic. Beziehung. Deutsch von Seydeler* (*Köln* 1862) 2. *Bd.* 140. — **Eulenberg**, *Lehre von den schädlichen u. giftigen Gasen, Braunschweig* 1865. — **Pappenheim**, *Handbuch der Sanitätspolizei*, 1. *Bd.* 141. — *Empoisonnement par l'ammoniaque* (*Communication de* **Castan** *à la société de médecine de Montpellier*). *Gaz. hebd.* 8. *Bd.* (*No.* 10) 164, 7. *Avril* 1871. — **Meyer**, *Influence de l'ammoniaque dans les ateliers, ou l'on emploie de mercures, Compt. rend.* 76. *Bd.* (10, 648) (1873). — **Eulenberg**, *Gewerbehygiene* 222*f.* — **Layet-Meinel**, *Allg. u. spez. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene* 351, 368 *u. s. w.* — **Böhm**, *Intoxikation durch Alkalien, Ziemssen's Handbuch der spez. Path. u. Ther., Leipzig* 1880, 66.

2) J. Belky, *Virch. Arch.* (1886) 106. *Bd.* 148.
3) Hirt, *in Ziemssen's Handb. d. Hyg., Leipzig* 1882 28.
4 *a*) Lehmann, *Archiv f. Hyg.* (1886) 16.
4 *b*) *Derselbe*, *Arch. f. Hyg.* 17, 324. — Wagner-Fischer, *Jahresber. d. chem. Tech.* (1893) 387.
5) *Amtliche Berichte der m. d. Beaufsicht. v. Fabr. betr. Beamten* (1882) 168.

9. Salpetersäure HNO_3.

Die Salpetersäure wird durch Zersetzung von Natriumsalpeter mit konzentrierter Schwefelsäure in gußeisernen Kesseln oder Cylindern gewonnen. Die überdestillierte Säure wird in Steinkrügen aufgefangen. Will man ganz reine Säure erzielen, so muß die Destillation in gläsernen Retorten in kleinerem Maßstabe vorgenommen werden. Die Verbindung der eisernen Destillationsgefäße mit den Vorlagen stellt man durch eiserne Röhren mit Glasansätzen her. Göbel wendet mit Vorteil anstatt der gläsernen Verbindungsstücke einen Wasserkühler an, dadurch soll die Zahl der Vorlagen vermindert und der Gefahr des Zerspringens vorgebeugt werden.

Die Kondensation geschieht in einer Reihe von Bombonnes, welche letztere den bei der Salzsäurefabrikation verwendeten S. 658 gleich sind. Die ersten Flaschen sind leer, während die letzten um eine vollständigere Kondensation zu erreichen, etwas Wasser enthalten. Die Anzahl der zur Kondensation notwendigen Bombonnes richtet sich nach der Größe der Fabrikation, gewöhnlich werden 7—12 angewendet. Devers und Plisson haben diesen Bombonnes eine bestimmte Anordnung übereinander gegeben, sodaß die oberen ohne Boden wie Trichter in den unteren stecken; doch wird diese Kondensationsvorrichtung seltener angewandt, weil sie etwas umständlicher ist. In neuerer Zeit wird mit Vorteil der Lunge-Rohrmann'sche Plattenturm [1a] als Kondensationsapparat verwendet, um die aus den Bombonnes entweichenden Gase vollständig zu entfernen.

O. Guttmann [1b] empfiehlt statt flaschenförmigen Kondensationsgefäßen, lotrechte Kühlschlangen aus Steinzeug, bei denen alle Kittstellen entweder lotrecht oder unter einem Winkel von 45° angelegt sind, sodaß ein Rinnen ausgeschlossen ist. Bei dem Guttmann'schen mit Lunge-Rohrmann'schem Plattenturm verbundenen Kondensationsapparat betrug der Verlust an Salpetersäure 7 Proz. Dieser Verlust verteilt sich 1) auf die in Bisulfat zurückgebliebene Säure, 2) auf die gebildete Untersalpetersäure, 3) auf die Turmsäure, 4) auf den in den Schornstein entweichenden Ruß.

Die durch Destillation gewonnene Salpetersäure enthält immer Untersalpetersäure. Um sie von dieser zu befreien, d. h. zu bleichen, erhitzt man die Säure in einem 80—90° heißen Dampf- oder Wasserbad und treibt noch zur Beschleunigung der Operation einen heißen Luftstrom hindurch. Die entweichenden roten untersalpetersauren Dämpfe werden in die Bleikammern geleitet, um dort zur Oxydation der schwefligen Säure zu dienen. Da der zur Fabrikation verwendete Salpeter gewöhlich kochsalzhaltig ist, so wird die Säure infolgedessen auch chlorhaltig. Will man chlorfreie Salpetersäure darstellen, so benutzt man zweckmäßig einen chlorfreien Salpeter.

Bei Herstellung der roten, rauchenden Salpeter-

säure wird zu der Salpeterschwefelsäuremischung eine gewisse Menge Stärkemehl hinzugegeben und dann destilliert. Zur Verhütung von gesundheitsschädlichen Einwirkungen auf die Arbeiter müssen alle Apparate möglichst dicht schließend hergestellt werden. Die nicht kondensierten Gase müssen durch einen gut ziehenden Schornstein entweichen. Am zweckmäßigsten wird die Salpetersäurefabrikation mit der Schwefelsäurefabrikation kombiniert und die aus dem Kondensationsapparate noch entweichenden Stickstoffoxyde in die Bleikammern geleitet. Der Destillationsraum muß gut ventiliert werden, der Fußboden aus säurebeständigem Material bestehen und durch Wasser gereinigt werden können. Die Beschickung der Apparate muß so geschehen, daß während der Einführung der Schwefelsäure zu dem Salpeter keine merkliche Menge von sauren Dämpfen entweichen kann. Dies geschieht am besten so, daß man durch ein U-förmig gebogenes Trichterrohr die Schwefelsäure zu dem Salpeter hinzufließen läßt. Bei der Entleerung sowohl des sauren Sulfats, als der in den Vorlagen befindlichen Salpetersäure ist ebenfalls das Entweichen saurer Dämpfe zu vermeiden.

Die Salpetersäure findet mannigfache Verwendung in der Technik, als Oxydationsmittel, zur Darstellung von Nitrokörpern, Schießbaumwolle, Nitroglycerin, Nitrobenzol u. s. w. in der Schwefel- und Arsensäurefabrikation, zum Beizen und Auflösen von Metallen, zur Herstellung der Eisenbeize, zum Füllen galvanischer Elemente, zur Trennung von Gold und Silber, in neuerer Zeit zur Darstellung des Chlors aus Salzsäure in der Kupferstecherei, in der Färberei und Druckerei als Aetz- und Beizmittel, zum Bleichen der Oele.

Die schädlichen Wirkungen, die durch die Salpetersäure hervorgerufen werden (Gerinnung des Eiweißes) sind hauptsächlich den Zersetzungsprodukten derselben, der Untersalpetersäure, der salpetrigen Säure und dem Stickstoffoxyd, zuzuschreiben. Die niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffes, das Stickstoffoxydul ist hingegen nicht giftig.

Die Ansicht Hirt's[2], daß die Dämpfe der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure bis zu 1—2 Proz. in der Atmungsluft bei gut überwachtem Betrieb enthalten sein können, und daß diese Menge auch von den Arbeitern noch gut vertragen werden kann und nur große Mengen konzentrierter Dämpfe eine große Gefahr bedingen, muß als eine ganz irrtümliche bezeichnet werden. Durch eine Reihe von Vergiftungsfällen, die wir zum Teil schon bei der Schwefelsäurefabrikation (S. 649) erwähnten, ist bewiesen, daß schon ganz geringe Mengen von salpetriger Säure bei längerer Einatmung zu gefährlichen Erkrankungen führen können. Wir führen nachfolgend noch einige solcher Fälle an. In einem Fall[3] kam eine Vergiftung dadurch zustande, daß man Chilisalpeter mit einem wahrscheinlich sehr sauren Superphosphat mischte; in einem anderen Falle hatte man in einem Materialwarengeschäft Salpetersäure in einer zur Aufnahme übergebenen Blechschüssel abgegeben und die Käuferin hatte beim Nachhausetragen dieser Schüssel massenhaft Untersalpetersäure eingeatmet; sie erkrankte lebensgefährlich. In einer Sprengölfabrik[4] war ein Nachscheidegefäß infolge Unachtsamkeit eines Arbeiters übergelaufen. Der Meister, der die übergelaufene Säure mit einem Spritzenschlauch fortspülte, setzte sich hierbei den untersalpetersauren Dämpfen aus und starb nach 16 Stunden.

Ein Beweis für die Giftigkeit geringer Mengen Salpetersäure ist

auch der von Hirt[2] erwähnte, von Hermann beobachtete Vergiftungsfall eines 42-jährigen Arbeiters, welcher beim Umfüllen einen mit Salpetersäure gefüllten Ballon zerbrach. Infolge des Einatmens der Säuredämpfe stellte sich bald heftiger Husten und Atemnot ein, es entwickelte sich rasch Cyanose und bald darauf trat im Zustande völliger Prostration der Tod ein.

Hieran schließen sich noch die Vergiftungsfälle, die beim Reinigen der Bleikammern bei der Schwefelsäurefabrikation[5] und der Bassins[6], in denen Nitrososchwefelsäure aufbewahrt wird, beobachtet worden sind.

Die Dämpfe der salpetrigen und Untersalpeter-Säure und des Stickstoffoxydes wirken nicht, wie Hirt glaubt, nach Art der irrespirablen Gase, sondern wie schon Eulenberg[7] und Gamgee[8], sowie Hermann[9] und in neuerer Zeit Belky[10] feststellten, auf das Blut. Nach letzterem Autor wird eingeatmetes Stickstoffoxyd auf Kosten des Sauerstoffes des Oxyhämoglobins des Blutes oxydiert. Die entstehende Untersalpetersäure wird durch das Blut gebunden; es ist jedoch bei dem raschen Verlaufe der Agonie nicht wahrscheinlich, daß die Säure sich in solcher Menge ansammeln könnte, um ein jähes letales Ende zu verursachen.

Sind die Dämpfe der salpetrigen und der Untersalpetersäure sehr stark mit Luft verdünnt, so treten die lokalen Wirkungen, die Reizung der Luftwege, in den Vordergrund; dieselben bestehen in heftigem Brennen auf der Nasenschleimhaut, einem zusammenschnürenden, erstickungsartigen Gefühl in der Kehle, Husten, Atemnot und sonstigen Erstickungssymptomen; es treten aber auch Allgemeinerscheinungen auf, Störungen, die das Nervensystem oder die Verdauungsorgane betreffen.

Vom hygienischen Standpunkte aus muß gefordert werden, daß die Dämpfe von Stickstoffoxyd, Salpetersäure und Untersalpetersäure auch da, wo sie nur in geringer Menge auftreten, soweit als möglich beseitigt werden, oder daß durch gute Ventilation und raschen Luftwechsel eine möglichst weitgehende Verdünnung dieser Dünste gesichert wird.

Zum Abfüllen der Säure und Transportieren der gefüllten Ballons müssen die bei der Schwefelsäurefabrikation beschriebenen Apparate und Vorsichtsmaßregeln angewandt werden (S. 651).

Bei Verbrennungen mit konzentrierter Salpetersäure empfiehlt Irviny[11] eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure als ausgezeichnetes Mittel.

Da die konzentrierte Salpetersäure mit Stroh, Holzwolle u. a. in Berührung gebracht, Entzündungen und Brände veranlassen kann, so empfiehlt Schützenberger[12], die Flaschen nicht ganz zu füllen, die Kiste und das Stroh, welches zur Verpackung dient, mit einer kalt gesättigten Lösung von Glaubersalz oder Zinkvitriol zu durchtränken. Bei Verwendung von Seegras zum Verpacken soll dieses Durchfeuchten überflüssig sein.

1*a*) **Lunge**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1889) 385.
1*b*) **Guttmann**, *daselbst* (1890) 507, 700; *daselbst* (1891) 238.
2) **Hirt**, *Handb. d. Hyg. u. Gewerbekrankh.* 21, *Leipzig* 1882.
3) *Pharmak. Centralbl.* (1884) 439.
4) *Amtl. Jahresber. der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* (1892) 174.
5) *Daselbst* (1879) 27.
6) *Daselbst* (1883) 172.
7) **Eulenberg**, *Gewerbehyg.* (1876) 243.

8) **Gamgee**, *Note on the action of nitric oxid, nitrous acid and nitrites on haemoglobin, Proceeding of the Royal Soc. of Edinburgh 6. Bd.* (1867) 109.
9) **Hermann**, *Ueber die Wirkungen des Stickstoffoxyds auf das Blut, Arch. f. Anat. u. Phys.* (1865) 469.
10) **Belky**, *Virch. Arch.* (1886) *und Chem. Centralbl.* (1887)
11) **Irviny**, *Chemical News* 49. *Bd.* 200.
12) **Schützenberger**, *Arch. de pharm.* (1887) 378.

10. Sprengstoffindustrie.

(Vergl. auch die Hygiene des Bergbaues in dies. Bd. 255 ff., 281 ff., 306, 342.)

Die Zahl der in der letzten Zeit hergestellten Explosivstoffe ist eine sehr große; wir können daher hier nur die wichtigsten Repräsentanten der bei den Gruppen der direkt und der indirekt explodierenden Sprengstoffe besprechen, sowie ihre gesundheitsschädlichen Wirkungen und Gefahren ins Auge fassen. Durch die von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie erlassenen Unfallvorschriften, welche wir S. 690 wörtlich mitteilen werden, hat die Fabrikation der Sprengstoffe eine solche Regelung erhalten, daß wir auf viele Einzelheiten des Betriebes nicht näher einzugehen brauchen. Es wird vielmehr unsere Hauptaufgabe sein, solche Gefahren besonders hervorzuheben, die mehr oder weniger zufällig auftreten, und daher nicht in den Rahmen allgemeiner Vorschriften einbegriffen sein können.

Schießpulver.

Zu den direkt explodierenden Sprengstoffen, die meistens mechanische Mischungen sind, gehören außer dem Schießpulver noch folgende: Diorrexin, Haloxylin, Petralit, Carboazotine, Janit, Azotin, Amidogène, Vulcanit, Espirs Explosiv, Lederit, Asphaline, zu denen in der neueren Zeit noch Roburit und Westphalit gekommen sind. Hierdurch ist jedoch die Zahl dieser Sprengstoffe noch keinesfalls erschöpft. In ihrer chemischen Zusammensetzung weichen diese Stoffe von dem gewöhnlichen Schießpulver, das bekanntlich aus Schwefel, Kohle und Salpeter besteht, insofern ab, als entweder der eine oder der andere dieser Bestandteile durch folgende Körper ersetzt wird. So wird Kalisalpeter ersetzt z. T. durch Natronsalpeter, Bleisalpeter, chlorsaures Kali, pikrinsaures Kali u. s. w., statt krystallinischem Schwefel werden Schwefelblumen (das Haloxylin ist sogar ganz schwefelfrei), statt der Holzkohle endlich Sägespähne, Holzstoff, Kokspulver, Ruß, Gerberlohe, Braunkohlenpulver, Petroleumrückstände, Kleie, Harz, Zucker, Galläpfelmehl u. s. w. verwendet. Hierzu kommen dann noch häufig die verschiedenartigsten Zusätze: wie Blutlaugensalz, Eisenvitriol, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Natrium u. s. w.

Die Herstellung des gewöhnlichen Schießpulvers, das aus 74 T. Kalisalpeter, 10 T. Schwefel und 16 T. Holzkohle besteht, geschieht durch mechanisches Mengen der Bestandteile, Körnen und Glätten. Der zur Verwendung kommende Salpeter soll keine Chlormetalle enthalten, weil nach O. Guttmann[1] chlorhaltiger Salpeter durch Bildung von Chlorstickstoff Explosionen veranlassen kann, der Schwefel muß frei von schwefliger Säure, die Kohle leicht entzündlich sein, rasch verbrennen und wenig Asche hinterlassen. Bei der Aufbewahrung der

Kohle muß in Berücksichtigung gezogen werden, daß dieselbe sich leicht entzündet[2]; sie muß daher in nicht Gefahr bringender Weise aufbewahrt werden. Das Zerkleinern und Mengen der Bestandteile geschieht entweder in Stampfwerken, Kollermühlen oder in Trommeln. Das Stampfen ist die gefährlichste dieser Mischmethoden, wobei häufig Explosionen stattfinden. Die Stampfwerke werden deshalb mit einem leichten steilen Dach versehen und haben niedrige Mauern und hölzerne Wände. Zweckmäßig befinden sich an den Dächern und Wänden nach außen aufschlagende Klappen. In Deutschland und England braucht man zum Mahlen und Zerkleinern meistens nur Kollermühlen, deren Tische und Läufer entweder aus Gußeisen, seltener aus Steinen bestehen. Um bei diesen Kollermühlen Explosionen zu vermeiden, muß das Aneinanderschlagen von Metallflächen, welche mit dem Staube des Mahlgutes bedeckt sein können, verhindert werden. Außerdem muß durch geeignete Vorrichtungen die unmittelbare Berührung des Läufers mit dem Teller vermieden werden.

Kollermühlen mit derartigen Vorrichtungen sind von der Berliner Maschinenbau-Aktiengesellschaft[3], sowie von Mehlis und Behrends[4] beschrieben worden, auf die verwiesen sei.

Bei dem Läuferwerke von H. Gruson[5] ist bei der Konstruktion das größte Gewicht darauf gelegt worden, daß die Läuferachsen stets parallel zur Tellerfläche bleiben, dagegen sind bei dieser Konstruktion, was uns als ein Nachteil erscheint, keinerlei Vorrichtungen getroffen, um den Staubzutritt zu den Anschlagsflächen, der hier ebenfalls wie bei den beiden vorhergehenden Konstruktionen schon angewendeten Hubbegrenzung der Läufer, gegen den Teller hin zu verhindern.

Statt Läuferwerke mit eisernen Läufern und eiserner Bahn ist von W. Klüppelberg[6a] ein Läuferwerk konstruiert worden, bei welchem die Reibung von Eisen auf Eisen vollständig ausgeschlossen ist, indem sich die eisernen Läufer auf einem Läuferteller von Eichenstirnholz bewegen. Von den Triebrädern ist eines aus Holz, das andere aus Eisen, sodaß beim Abbrechen von Zähnen keine Funken abspringen können.

Als sehr zweckmäßig kann noch die Anbringung von Wassergefäßen an den Kollermühlen bezeichnet werden, welche bei einer benachbarten Explosion umkippen und die Charge unter Wasser setzen. In den übrigen Ländern Europas sind die Tonnen oder Trommeln zum Zerkleinern und Mengen am meisten verbreitet. Dieselben sind zur binären Arbeit (Mischen von Kohle und Schwefel) aus Eisen, zur ternären (Mischen aller 3 Bestandteile auf einmal) aus Holz, das innen mit Leder gefüttert ist. Die Tonnen sind, um eine Welle drehbar, in einem Kasten aufgehängt und enthalten Kugeln aus Bronze oder Holz.

Einen besonderen Einfluß auf die Qualität des Schießpulvers hat die Art des Mischens der einzelnen Bestandteile. Dieselben müssen zunächst fein gepulvert, dann innig gemischt und zuletzt in entsprechender Weise zusammengepreßt werden. Entweder werden diese 3 Operationen auf einmal in Stampfwerken oder Walzenmühlen vollzogen, was jetzt wohl nur noch sehr selten geschieht, oder die Zerkleinerung, Mengung und Komprimierung der Bestandteile geschieht nacheinander in verschiedenen Operationen, und zwar erstere beiden Operationen auf Kollermühlen oder Trommeln, letztere durch hydraulische Pressen oder Walzwerke.

Meist erstreckt sich die Zerkleinerung nur auf Kohle und Schwefel, während der Salpeter der zerkleinerten Masse direkt zugegeben wird. Jedoch kommen auch hier Modifikationen vor, in dem man entweder Kohle und Schwefel jedes für sich pulvert und dann in Trommeln mischt oder man zerkleinert je 2 Bestandteile gemeinschaftlich, z. B. Schwefel und Kohle (binäre Arbeit) und mengt das binäre Produkt mit dem Salpeter zu ternärer Masse.

Auf einen Umstand sei noch hier aufmerksam gemacht, nämlich, daß der Schwefel sich von selbst entzünden kann, wenn er, wie dies in manchen Fabriken geschieht, in gepulvertem Zustande durch einen Ventilator aus dem Mahl- in den Mischraum übergeführt wird. Die Luft, welche einen Ventilator passiert hat, ist meist elektrisch geladen. Durch das Durchtreiben dieser Luft durch die Pulverisiertrommel mit dem Schwefel kann der letztere mit der ersteren einen stark gespannten elektrischen Zustand annehmen und es können mit Feuererscheinungen verbundene Entladungen stattfinden. Brandt[6b] empfiehlt deshalb die Pulverisiertrommeln für den Schwefel, die Kollergänge, Mengtrommeln, sowie alle maschinellen Anlagen der Sprengstofffabriken zur Ableitung der Elektrizität bei Gewittern mit der Erde in leitende Verbindung zu setzen. Auf preußischen Pulverfabriken sucht man diese Entzündung dadurch zu verhüten, daß man die Ventilatoren vermeidet und beim Pulverisieren dem Schwefel eine bestimmte Menge Kohle zusetzt.

Als besonders zweckmäßig empfiehlt es sich, bei vorkommenden Bränden Rauchmasken in der Fabrik vorrätig zu halten, welche das Betreten von Räumen gestatten, in denen die Luft unatembar geworden ist. In der Güttler'schen Schießpulverfabrik sind zu diesem Zwecke die Loeb'schen Patentrauchhauben in Gebrauch, an anderen Orten werden Wendschuh'sche Inhalationsmasken angewendet.

Zu den gefährlichsten Operationen der ganzen Pulverfabrikation gehört das Mengen. Beim Mahlen wie auch beim Mengen muß besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, daß kein Sand oder Glas in den Pulversatz gelangt, weil durch Reibung dieser Körper an harten Gegenständen, namentlich an Stampfschuhen bei Stampfwerken Funken entstehen können, die Entzündungen hervorzurufen geeignet sind.

Bei den Mengwerken müssen besonders folgende Punkte (Güttler[6a]) beobachtet werden: 1) daß die Mengtrommeln von einander isoliert sind, so daß sich eine Explosion der einen Mengtrommel nicht auch auf die anderen überträgt; 2) daß der Mengraum nicht zu groß ist und nicht etwa brennbare Gegenstände, wie Fässer u. a., darin aufbewahrt werden, da bei einer Explosion die Holzgegenstände leicht Feuer fangen; 3) sollen bei der inneren Einrichtung Treppen möglichst vermieden werden, da die Rettung der Arbeiter ins Freie durch dieselben sehr erschwert wird. Ebenso schädlich wirken Vorflure, welche dazu dienen sollen, das Einwehen von Sand und Staub in den Mengraum zu verhüten. Gewöhnlich stürzen die Vorflure bei einer Explosion zusammen und versperren auf diese Weise den Ausgang[4]. Fehlerhaft ist es ferner, wenn die Thüren sich nach innen öffnen (s. Unfallvorschr. für Sprengstofffabr., § 7, S. 690), das gleiche gilt von den Fenstern[5]. Weiter ist zu verwerfen, wenn die Vorrichtungen zum Ein- und Ausrücken der Maschinen innerhalb des Werkes vorhanden sind und die Transmissionskammer nur durch einen Bretterverschlag von dem Mengraum getrennt ist.

Bei Explosionen hat man gefunden, daß Lederbekleidung die

Arbeiter vor den gefährlichen Verbrennungen schützt. Eine lederne Kopfbedeckung mit Schutzleder im Nacken vervollständigt den Lederanzug.

Das gemengte Pulver wird auf Schraubenwalzen oder hydraulischen Pressen (s. Unfallvorschr. für Sprengstofffabr., S. 690) verdichtet und zu einem Kuchen geformt, der mit hölzernen Hämmern zerschlagen und sodann gekörnt wird. Das gekörnte Pulver wird in luftigen Räumen vorläufig getrocknet, sodann, sofern dies noch nicht vorher geschehen ist, durch Siebsysteme oder Sortiercylinder nach der Korngröße geschieden, sodann in rotierenden Fässern, häufig unter Graphitzusatz, durch gegenseitige Reibung abgerundet und poliert und schließlich endgiltig getrocknet.

Neben den bekannten Methoden der Trocknung an der Luft, unter Anwendung künstlicher Wärme oder mittels trockener kalter Luft in geschlossenen Räumen, oder in Trockenkästen, in die mittels Gebläse Luft eingepreßt wird, empfiehlt sich die in neuerer Zeit von Passburg[7] empfohlene Trocknung im Vacuum, weil dadurch eine rasche, gefahrlose, weil bei niederer Temperatur durchzuführende, Trocknung erreicht wird. Wie Versuche von Bianchi[8], Abel[9] und Heeren[10] ergeben haben, explodiert das Pulver im luftleeren Raum selbst bei höherer Temperatur nicht, sondern brennt nur langsam ab.

Der von Passburg vorgeschlagene Vacuumtrockenapparat ist mit Explosionsklappen versehen.

Erwähnt sei hier noch, daß man auch versucht hat, daß Schießpulver so herzustellen, daß man erst den Salpeter in Wasser auflöste und dann Kohle und Schwefel unter Umrühren zusetzte. Die Methode macht zwar das gefährliche Mengen überflüssig, hat aber in Rücksicht auf die Qualität des Pulvers einige Nachteile.

Andere Explosivstoffe.

Der neuerdings als Sprengstoff benutzte, von Francke, Roth[11] und Löwe[12] hergestellte Roburit, der aus gechlorten oder nicht gechlorten aromatischen Nitroverbindungen, Ammoniumnitrat, geringen Mengen Kohle oder Schwefel besteht, verdient darum besondere Erwähnung, weil Vergiftungserscheinungen[13] bei den mit der Herstellung des Roburits beschäftigten Arbeitern beobachtet worden sind. Das zur Fabrikation dienende Dinitrobenzol enthält als Rohprodukt noch gewisse Mengen Nitrobenzol. Die genannten Vergiftungen sind, wie es scheint, teils auf das Nitrobenzol, teils auf das Dinitrobenzol zurückzuführen. Nach Röhl[14] wirkt das Dinitrobenzol noch energischer als das Nitrobenzol. Die Wirkungen dieser Vergiftung erstrecken sich einesteils auf das Centralnervensystem (Auftreten von Lähmungen und Krämpfen), andererseits auf das Blut[35].

Ueber die Art und Weise der Roburit-Darstellung ist in der technischen Litteratur bis jetzt noch nichts Näheres bekannt; wir wollen daher nur auf die Gefährlichkeit dieses Sprengstoffes hinweisen und wünschen, daß durch gesetzliche Anordnung die Ursachen derartiger Unglücksfälle beseitigt werden.

Ein anderer neuer Sprengstoff, der Westphalit[15a] besteht aus einem Gemenge von Harz und Salpeter und soll nach einem Gutachten von Lohmann im Verkehr vollständig gefahrlos sein, da er weder durch Stoß noch durch Feuer zum Detonieren gebracht werden kann, sondern nur durch Knallkapseln. Die Herstellung desselben soll vollständig gefahrlos sein.

Als Sicherheitssprengstoffe seien noch weiter erwähnt: Bellit, ein Gemenge aus 80 T. Ammoniumnitrat und 20 T. Metanitrobenzol; Securit, bestehend aus 80 T. Ammoniumnitrat, 17 T. Dinitrobenzol, 3 T. Ammoniumoxalat; Ammonit: 87½ T. Ammoniumnitrat, 12½ T. Dinitronaphthalin.

O. Wolf[15b] hat ein Patent auf eine Schutznadel für Sprengkapselzündschnüre genommen. Diese besteht in einer unten stumpfen, in der Längsrichtung durchschnittenen Röhre, einer gleichgestalteten und mit einem Handgriff versehenen Nadel, in welche die Zündschnur hineingelegt und dadurch geschützt wird.

Knallquecksilber.

Zu den direkt explodierbaren Sprengstoffen gehören auch die Knallpräparate, wie Knallsilber, Knallgold, Knallquecksilber, von denen namentlich das letztere allgemeine Anwendung findet.

Die chemische Konstitution des Knallquecksilbers ist noch streitig; früher wurde dasselbe als eine Nitrocyanmethylquecksilberverbindung angesehen. In neuerer Zeit ist diese Ansicht angefochten worden.

Das Knallquecksilber wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilber bei Gegenwart von Alkohol hergestellt. Nach dem Chandelon'schen[16] Verfahren, das sich in England bewährt haben soll, wird ein Teil Quecksilber mit 10 Teilen Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht bei gelinder Wärme aufgelöst. Nach beendigter Reaktion gießt man die aus dem Kolben überdestillierte salpeterige Säure in die Metalllösung zurück. Die so erhaltene Lösung wird in 8,3 Teile Weingeist von 0,83 spez. Gewicht gegossen. Nach einigen Minuten beginnt am Boden des Kolbens eine schwache Gasentwickelung, welche allmählich in ein starkes Aufbrausen übergeht. Die Flüßigkeit entwickelt dicke, weiße, leicht entzündliche Dämpfe von Weingeist, Essigsäure, Salpetersäure, Essigäther, Kohlensäure und Stickoxyd. Sobald die Dämpfe zu verschwinden anfangen, verdünnt Beckmann[17] zur Unterbrechung der Reaktion die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wasser. Auch empfiehlt er den Alkohol in zwei Portionen der Quecksilberlösung zuzusetzen. Nach de Bruyn[18] wird das vorher beschriebene Verfahren dadurch ungefährlich gemacht, daß man die ganze nötige Menge Alkohol in den Kolben bringt und unter fortwährendem Schütteln die Quecksilberlösung hinzugießt.

Man soll dabei nie rote Dämpfe, die eine gefahrbringende Reaktion anzeigen, auftreten sehen. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten soll wasserhell bleiben; falls die Reaktion nicht von selbst anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zeigen, und stellt dann den mit einem weiten Glasrohr als Luftkühler versehenen Kolben ins Freie. Da die niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes, welche den Alkohol stürmisch oxydieren, durch Zusatz von Harnstoff leicht zerstört werden können, so hält de Bruyn es für wahrscheinlich, daß man durch Zusatz kleiner Mengen Harnstoff die Gefahr bei der Knallquecksilberdarstellung bedeutend verringern kann.

Die entweichenden Dämpfe werden am besten erst durch Kondensationswasser, dann in den Schornstein geleitet. Keineswegs dürfen dieselben in direkte Berührung mit der Flamme gebracht werden, weil dadurch rückwirkende Explosionen veranlaßt werden können.

Das Waschen des Knallquecksilbers muß mit aller Sorgfalt geschehen, um Zersetzungen zu vermeiden. Das fertige Produkt soll, wenn es gelagert wird, nicht weniger als 20 Proz. Feuchtigkeit enthalten.

Da das Knallquecksilber ein äußerst explosibler Körper ist, so muß das Arbeiten damit äußerst vorsichtig geschehen. Auch in feuchtem Zustande ist dasselbe nach Beispielen, die in den Berichten der Fabrikinspektoren [19] erwähnt werden, noch explosionsfähig. Noch nicht endgiltig festgestellt ist es, ob Knallquecksilber durch entfernte Explosion zum Mitexplodieren gebracht werden kann; einige leugnen dieses, andere [20] halten dieses Verhalten des Knallquecksilbers als durch Versuche für erwiesen.

Besondere Beobachtung muß den Sprengsatzabfällen (s. Unfallverhütungsvorschr., § 17 S. 695) geschenkt werden, da Fälle beobachtet wurden, daß dieselben selbst beim Aufbewahren unter Wasser, wo sie wahrscheinlich im Laufe der Zeit zusammengebacken waren, explodierten [21], als man sie mit einem hölzernen Spaten entfernen wollte.

Zur Unschädlichmachung dieser Abfälle wird von H. Kaemmerer [22] ein Verfahren empfohlen, welches darauf beruht, daß Knallquecksilber, unter Druck mit viel Wasser gekocht, in metallisches Quecksilber und in nicht explosive, ihrer Zusammensetzung nach noch nicht bekannte Körper, zerfällt. Ein Verfahren, die bei der Knallquecksilberverarbeitung sich ergebenden Spül- und Abfallwässer unschädlich zu machen, zu entgiften, ist nach den Berichten der Fabrikinspektoren von der Firma Braun und Bloem in Betrieb genommen; auf dieses Verfahren sei verwiesen. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man die Abwässer neutralisiert und mittels Zinkstaubes von Quecksilber befreit.

Besonders große Gefahren sind bei der Verarbeitung des Knallquecksilbers zu Zündhütchen vorhanden. Beim Trocknen sind die gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln zu beachten; der zum Trocknen verwendete Luftstrom darf nicht höhere Temperatur wie 35—40° C haben; es dürfen in dem Trockenraum keine Metalle, die Veranlassung zu Funken geben können, vorhanden sein und der Fußboden sollte mit Roßhaardecken oder Gummidecken (s. Unfallverhütungsvorschr. für Sprenghütchenfabr., § 10 S. 694) belegt werden.

Die gefährlichste Operation ist das Mischen des Knallquecksilbers mit Salpeter, Chloraten, Glaspulvers u. s. w., weil hier durch Reibung leicht Explosionen entstehen können. In möglichst gefahrloser Weise wird dasselbe nach Guttmann [24] in Woolwich in folgender Weise vorgenommen: Statt des üblichen Mischens mit der Feder bedient man sich dort eines Seidenbeutels, auf welchem diagonal Gummischeibchen, wie eine Perlschnur aufgenäht sind. An dem Boden dieses Beutels ist eine Schnur befestigt, welche durch einen Hebel hinter einem eisernen Schirm in Bewegung gesetzt wird, wodurch die Knallquecksilbermischung zwischen den Scheibchen auf und abgeworfen wird. Seit Einführung dieser Vorrichtung sollen in Woolwich keine Explosionen stattgefunden haben.

Das Füllen des Hütchens mit Knallquecksilber erfolgt überall mittels sorgfältig konstruierter Maschinen, die Reibung und Ueberladung verhindern. Das Pressen des Zündsatzes erfolgt am besten in Formen mit besonders belasteten Hebeln für jedes Zündhütchen, sodaß bei vorhandener ungleicher Füllung, jede Ladung den gleichen Druck

empfängt. In machen Fabriken ist die ganze Presse eingeschlossen und kann nur bei geschlossener Thüre gepreßt werden. In dem Raum, in dem die Pressung stattfindet, darf kein Quecksilbersatz aufbewahrt werden; der Boden muß durch Haardecken belegt werden und die Arbeiter müssen Filzschuhe tragen. Oefteres Abwaschen und Reinhalten des Raumes ist streng geboten.

Eine Füllvorrichtung für Zündhütchen mit einem Zündsatz, der eine durch hohe Entzündungstemperatur ausgezeichnete Initialzündung hat und für schwer entzündliche Pulver verwendet wird, ist von V. Adler [34a] empfohlen worden.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln treten öfter kleine Explosionen beim Pressen und Füllen auf, die zwar an sich keine Gefahr bringen, aber die Luft mit Quecksilberdämpfen beladen, sodaß die Arbeiter an Quecksilbervergiftungen erkranken. So sollen z. B. in einer Nürnberger Fabrik im Winter 1890—1891 [25a] 40 Proz. der Arbeiterinnen an Merkurialismus erkrankt sein. (S. Unfallverhütungsvorschriften für Spreng- und Zündhütchenfabriken S. 694.)

Schießbaumwolle.

Die Schießbaumwolle gehört zu den indirekt explodierbaren Stoffen. In neuerer Zeit hat sie besonders wieder dadurch an Wichtigkeit gewonnen, daß sie zur Herstellung des rauchlosen Pulvers verwendet wird. Sie wird gegenwärtig meistens nach dem von Abel modifizierten Lenk'schen Verfahren erzeugt, indem man Abfälle der Baumwollspinnmaschinen von Nägeln etc. befreit, in einem Reißwolf krempelt, mit Dampf trocknet und sodann in einem Gemische von 55 T. Salpetersäure (1,516 spez. Gewicht) und 165 T. Schwefelsäure (1,842 spez. Gewicht) auf 1 T. Baumwolle nitriert, wobei die Schwefelsäure lediglich die Aufgabe hat, das sich bildende Wasser sofort aufzunehmen und die Salpetersäure in ihrer Konzentration zu erhalten. Das Säuregemisch befindet sich in von Wasser umspülten, gußeisernen Gefäßen, die Wolle wird darin mit einer gußeisernen Gabel umgeschwenkt und nach etwa 5 Minuten damit auf einem rückwärts angebrachten Roste ausgedrückt. Sie hat jetzt 11 T. des Säuregemisches verbraucht, die wieder ersetzt werden. Hierauf bleibt die nitrierte Wolle zur Abkühlung in Steinzeugtöpfen in einem Wasserbassin, dann wird sie in Centrifugen von der anhaftenden Säure befreit, in einem Waschbottich mit rotierendem Schaufelrade gewaschen, wieder ausgeschleudert, in einem zweiten derartigen Bottiche mit kochendem Wasser (auch unter Zusatz von Soda u. dergl.) neutralisiert, in Holländern zu Brei zerrissen, abermals gewaschen und ausgeschleudert; sie muß dann vollständig säurefrei sein. Nach C. O. Weber [25b] ist beim Auswaschen der Säure aus der Schießbaumwolle Ammoniak fern zu halten, da selbst Spuren von gebildetem Ammoniumnitrat sehr heftige Explosionen verursachen können.

In neuerer Zeit sind verschiedene zweckmäßige Nitrierapparate konstruiert worden, die einesteils die Belästigung der Arbeiter durch die Säuredämpfe, anderseits das lästige Auspressen der Säure beseitigen, sowie eine vollständigere Trennung der Säure von der Wolle bewirken sollen.

Wir erwähnen hier zuerst den Nitrierapparat der Rheinisch-Westf. Aktiengesellschaft [26], dessen Hauptvorteil darin bestehen soll, daß neben dem Fortfall des lästigen Auspressens der Säure aus den

nitrierten Stoffen die Säure aus letzteren leichter und vollkommener entfernt werden kann. Die Sudenburger[27] Maschinenfabrik und Aktiengesellschaft empfiehlt einen Nitrierapparat, bei dem die Nitrierung in geschlossenem Kessel geschieht und etwaige Säuredämpfe durch eine Absaugevorrichtung abgesaugt werden. Der dritte Apparat, von Selwig und Lange[28a] empfohlen, verfolgt denselben Zweck: leichte Trennung von dem nitriertem Stoff und Unschädlichmachung der nitrierten Dämpfe.

Bei der Nitriervorrichtung von W. Wunderlich[28b] ist in dem Nitriergefäß ein wellenförmiger Boden angebracht, sodaß die beim Nitrieren verwendete Säure gezwungen werden kann, einen vollen Umlauf zu machen. Um die Fortbewegung der Massen beliebig verlangsamen zu können und die Einwirkungsdauer der Säure zu regeln, kann man Widerstände anordnen, die in ihrer Höhenlage beliebig einstellbar sind. Die Nitrierschleuder von R. Kron[28c] besteht aus einem festen, mantelförmigen Gestell, welches oben den Abflußteller für die Säure, unten das Spurlager für die Antriebswelle enthält, einen Mantel, der frei auf den Abflußteller des Untergestelles aufgesetzt ist, und dem kippbaren Korbe von solcher Anordnung, daß die Antriebswelle mit ihrer Lagerung ihre senkrechte Lage behält, während der Korb behufs Ausleerens um eine Vierteldrehung gekippt werden kann.

Die Schießbaumwolle wird naß aufbewahrt und gewöhnlich erst vor ihrer Verwendung bei 35° C getrocknet. Beim Lagern ist sie vor dem Lichte zu schützen, weil sie sich bei Sonnenlicht zersetzt. Vor der Aufbewahrung muß die Säure gut ausgewaschen werden, weil säurehaltige Schießbaumwolle sich oft freiwillig zersetzt. Der bedingungslose Versand der Schießbaumwolle ist nur mit 50 Proz. Wassergehalt auf den deutschen Eisenbahnen gestattet.

Außer zur Herstellung des rauchlosen Pulvers findet die Schießbaumwolle noch Verwendung zur Herstellung des Collodiums und in neuer Zeit zur Darstellung der künstlichen Seide nach Chardonnet. Die nitrierte Cellulose wird in Aether, Alkohol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst und die Lösung durch feine Glasröhren hindurch gepreßt. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels bleibt die Nitrocellulose als feiner Faden zurück. Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird sie denitriert und weniger feuergefährlich gemacht.

In Schießbaumwollfabriken ist die Gefahr für das Leben der Arbeiter, soweit eine solche bei der Fabrikation selbst entstehen kann, nicht groß. Wie schon erwähnt, werden mit Ausnahme des Trocknens alle Operationen mit nasser Schießbaumwolle ausgeführt, wobei ein Unglücksfall nur durch die außergewöhnlichsten Umstände hervorgerufen werden könnte. Nur das Nitrieren kann bei unachtsamer Behandlung gefährlich werden, insofern die Temperatur so hoch steigen könnte, daß eine Explosion erfolgt. Da man jedoch stets mit kleinen Beschickungen arbeitet und fortwährend reichlich Wasser zur Hand hat, so kann der Arbeiter eine Charge, die durch Entwickelung der bekannten braunroten Untersalpetersäuredämpfe die Gefahr anzeigt, mit seiner Gabel ruhig ins Wasser werfen und unschädlich machen. Eine Belästigung der Arbeiter durch Säuredämpfe ist bei den neuen Nitrierapparaten so gut wie ausgeschlossen.

Rauchloses Pulver.

Eine in der neueren Zeit besonders wichtig gewordene Klasse von Sprengstoffen sind die sog. rauchlosen Pulver, die sich von dem gewöhnlichen Schießpulver dadurch unterscheiden, daß sie zu den indirekt explodierenden Sprengstoffen gehören und beim Explodieren weniger Rauch entfalten. Als Grundstoff enthalten dieselben nitrierte Baumwolle, welche zuerst gemahlen, dann möglichst rein gewaschen, hierauf in Essigäther oder Aceton oder in Mischungen des ersteren mit anderen Substanzen gelöst wird. Hierbei nimmt die Schießbaumwolle die Beschaffenheit einer leim- und gelatineartigen Masse an. Es heißen daher auch die nach diesem Verfahren hergestellten Pulver im Gegensatz zu den älteren: gelatinierte Nitropulver. Die gelatinierte Masse wird in besonderen Knetmaschinen innig durcheinander gemengt und dann unter Kalanderwalzen zu dünnen Platten ausgewalzt und getrocknet. Aus diesen Platten wird schließlich das Pulver selbst in Form von viereckigen Blättchen ausgeschnitten oder als linsenartige Körner ausgestanzt. Durch einen besonderen Trockenprozeß entfernt man hierauf noch den letzten Rest des verwendeten Lösungsmittels und schleift nach dem Körnen durch Rollieren mit Graphit die rauhen Ecken oder Kanten der Blättchen oder Körner ab.

Nach den zahlreichen Vorschriften, die für die Herstellung des rauchlosen Pulvers gegeben sind, werden noch verschiedene Körper wie Kampher, Carnaubawachs, Seife, Naphtalin u. s. w. den verschiedenen Sorten zugesetzt, die gewissermaßen die Verbrennung regeln und einen Einfluß auf die Haltbarkeit haben sollen. Die Einzelheiten der Darstellung werden in den staatlichen und privaten Fabriken zwar geheim gehalten, doch scheint der Grundgedanke der Fabrikation überall derselbe zu sein.

In sanitärer Hinsicht sind bei der Herstellung des rauchlosen Pulvers die sich entwickelnden Dämpfe des Essigäthers und Acetons oder anderer zur Verwendung kommender Lösungsmittel als ev. schädlich in Betracht zu ziehen. In der Litteratur finden sich allerdings noch keine Nachweise von Vergiftungen. Immerhin ist zu beachten, daß die erwähnten Verbindungen mit Luft gemischt explosive Gasgemische bilden und daher leicht Anlaß zur Entstehung von Bränden geben können.

Die Walz- und Knetmaschinen müssen so beschaffen sein, daß übermäßige Reibung vermieden wird und daß sie leicht untersucht und gereinigt werden können. Bei den Walzen entstehen häufig kleine örtliche Explosionen, welche nach Guttmann[29] dem Umstande zuzuschreiben sind, daß nicht gelöst gewesene Schießbaumwolle der Wärme und Reibung ausgesetzt wird; doch gehen diese Art Explosionen meist ohne Schaden vorüber.

Nitroglycerin und Dynamite.

Zu den verbreitetsten und am häufigsten angewandten indirekt explodierbaren Sprengstoffen gehören die aus Nitroglycerin hergestellten. Es giebt verschiedene Arten von Dynamiten. Zu erwähnen ist das Kieselguhrdynamit, Gelatinedynamit, Atlasdynamit, Cellulosedynamit, weißes, graues Dynamit, Arlberger Dynamit, Rhexit, Lithofracteur, Dualin, Giant powder,

Hercules powder, Vulcan powder, Vigorit, Carbonit, Ardeer Pulver u. s. w. Diese Dynamite unterscheiden sich lediglich durch ihren Saugstoff. Als Saugstoffe werden benutzt: Kieselguhr, Kalkguhr, Randanit (verwitterter Feldspat), kohlensaure Magnesia, Schießbaumwolle, Schwarzpulver, Holzmehl, Holzmoder, Nitrostärke, Nitrozucker etc., bisweilen unter Zusatz von Kalinatron- oder Barytsalpeter. Der Saugstoff kann entweder, wie beim Kieselguhrdynamit, indifferent sein, oder, wie beim Cellulose- oder Gelatinedynamit, aus verbrennlichen Stoffen bestehen.

Als neuere hier zu erwähnende Körper seien noch die Sprenggelatine, oder Gelatinedynamit genannt, die durch Auflösung von Schießbaumwolle in Nitroglycerin hergestellt wird. Nitroglycerin wird wohl jetzt nur selten als solches zum Sprengen verwandt, sondern nur in Form der oben erwähnten Verbindungen.

Die Nitrierung des Glycerins erfolgt mittels einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Die zum Nitrieren verwendete Salpetersäure soll möglichst frei von Untersalpetersäure sein. Der Gehalt an Untersalpetersäure soll 2 Proz. nicht übersteigen, anderenfalls kann durch gesteigerte Wärmeentwickelung bei Mangel an Aufmerksamkeit leicht Zersetzung und Explosion eintreten. Schwefelsäure und Glycerin sind jetzt meistens in genügender Reinheit leicht im Handel zu haben und werden deshalb auch als Handelsware angewendet. Die Schwefelsäure enthält manchmal etwas Arsen, dessen Gehalt jedoch nicht über 0,15 Proz. gehen soll. Bei dem Nitrieren und Scheiden darf die Temperatur, wenn der Prozeß gefahrlos verlaufen soll, nicht 30° C. übersteigen. Der Nitrierapparat ist jetzt gewöhnlich ein großes Bleigefäß (nach Guttmann) mit einer Anzahl von Kühlschlangen, durch welche kaltes Wasser läuft. Das Gefäß hat einen Deckel mit entsprechenden Oeffnungen für den Zutritt von Glycerin und Druckluft, den Austritt von Gasen und die stete Kontrolle der Temperatur, ebenso für das Entleeren des Gefäßes entweder in den Scheideapparat oder in den Sicherheitsbottich. Alle diese Vorrichtungen bedürfen fortwährender Aufsicht. Das Blei des Nitrierapparates soll ganz rein sein; manche ziehen sogar umgeschmolzenes altes Blei vor, da Blei durch Umschmelzen härter wird. Bei dem geringsten Zinkgehalt ist das Blei bald bienenzellenartig durchfressen. Die Gase sollen durch eine gut ziehende Röhre abgeleitet werden, sodaß die äußere Luft niemals in das Gefäß eintreten kann. Die zum Rühren und Kühlen verwendete Preßluft soll von einem Vorratsbehälter kommen, wo sie die Feuchtigkeit ablagern kann; die zum Apparate führenden Röhren sollen ansteigen und einen Ablaßhahn besitzen. Alle Kittstellen sollen ganz dicht sein und die Konstruktion der Kühlschlangen muß gut gewählt sein, da dieselben sich ausdehnen und zusammenziehen und leicht rinnen können. Es muß bedacht werden, daß das aus dem kleinsten Leck einer Wasserröhre austretende Wasser eine ernste Zersetzung herbeiführen kann. Deshalb ist es von Nutzen, den ganzen Apparat jeden Morgen zu prüfen, bevor man die Arbeit beginnt.

Die Art der Zuführung von Glycerin verdient ebenfalls Beachtung. In manchen Apparaten, bei welchen eine Schraube das Rühren unterstützt, läuft das Glycerin auf eine an der Schraube befestigte Scheibe und wird durch Centrifugalkraft in kleinen Tropfen umhergeschleudert. Manchmal liefert ein durchlöchertes Rohr das Glycerin, häufig ein Injektor. Diejenigen Injektoren, welche nahe dem

Boden des Apparates angebracht sind, werden bald zerfressen und verursachen manchmal einen plötzlichen Einlauf von Glycerin, was natürlich vermieden werden muß. Injektoren oder Druckgefäße, welche das Glycerin durch eine Röhre an den Boden des Gefäßes drücken, sind natürlich am empfehlenswertesten. Die Temperatur im Apparat muß wirksam kontrolliert werden, es ist nicht genügend sie nur in einem Teile des Gefäßes zu messen, da eine etwaige Zersetzung stets örtlich beginnt und sich dann über die ganze Masse verbreitet. Die Hähne für die Entleerung in die Scheidegefäße und den Sicherheitsbottich müssen sorgfältig befestigt werden, und sind hierzu besonders geeignete Kitte zu verwenden. Die Hähne dürfen nicht so angelegt werden, daß Wasser in dieselben gelangen kann. Die Gefahr des Undichtwerdens der Hähne wird vergrößert, wenn hoher Druck auf dem Hahne lastet, und sind deshalb die großen amerikanischen Systeme bedenklich, da bei derartigen Apparaten eine Säule von 3 und mehr Meter Säure auf den Hähnen lastet, was etwa $^1/_2$ Atmosphäre Druck ausmacht. Der Apparat soll natürlich so konstruiert sein, daß er bis auf den letzten Tropfen entleert werden kann und der Sicherheitshahn soll genügend groß sein, um das Gefäß in wenigen Minuten zu entleeren (s. Unfallverhütungsvorschr. für Nitroglycerinsprengstofffabr., § 25 S. 699).

Gleiche Sicherheitsmaßregeln wie an den Nitrierapparaten müssen auch an den Scheide- und Nachscheidegefäßen angebracht sein. Nach Guttmann[30] ist bei der Scheidung des Nitroglycerins von den Säuren der Umstand zu berücksichtigen, daß Nitroglycerin sich in Schwefelsäure löst und daß sich an der Berührungsstelle zwischen dem abgeschiedenen Nitroglycerin und der Schwefelsäure niedrige nitrierte Verbindungen ansammeln, welche sich aus den Verunreinigungen des Glycerins bilden und leicht Veranlassung zu explosionsartigen Zersetzungen geben können. Die Scheidung von Säure und Nitroglycerin soll daher so rasch wie möglich bewirkt werden. Ein Ueberschuß von Glycerin, der oft schwer zu vermeiden ist, verlangsamt die Scheidung. Noch viel größeren Einfluß auf die Dauer der Scheidung haben Verunreinigungen der Säuren durch Blei, Eisen oder suspendiert darin enthaltene Körper, wie verkohltes Stroh, Teer aus den Säurereservoirs; diese Verunreinigungen verlangsamen die Scheidung und bedingen daher Gefahr.

Ein sehr schwieriger Punkt, der große Gefahren einschließt, ist nach Guttmann die Nachscheidung. Besonders gefährlich wird dieselbe, wenn ein größerer Ueberschuß von Glycerin bei der Nitrierung vorhanden ist, was entweder durch direktes falsches Abwägen der Säuren oder durch Verwendung von zu schwachen Säuren leicht vorkommen kann. Um hier sicher zu gehen, ist es unbedingt nötig, daß man die Ausbeute an Nitroglycerin genau kontrolliert. Falls dieselbe unter eine gewisse Grenze sinkt, muß man schließen, daß ein Teil des Glycerins der Nitrierung entgangen ist und dann, um Gefahren zu vermeiden. nicht die ganze Abfallsäure der Nachscheidung unterziehen, sondern dieselbe durch Verdünnung mit großen Mengen Wassers (Ersäufen) unschädlich machen. Vor der Aufarbeitung der Abfallsäure (s. Unfallverhütungsvorschriften für Nitroglycerinsprengstofffabr., § 14, S. 698) in dem Denitrierapparate muß besondere Aufmerksamkeit darauf gerichtet werden, daß, ehe die Säuren in den Denitrierapparat gelangen, sie vollständig von suspendierten Nitroglycerintropfen befreit werden[31a]. Es wird zu diesem Zweck ein Zusatz von Paraffinalöl als ein die Ab-

scheidung beförderndes Mittel empfohlen. Die Außerachtlassung dieser Maßregel hat schon Explosionen von Denitrierungsanlagen hervorgerufen. Die Vorratsgefäße, in denen die der Nachscheidung zu unterwerfenden Säuren aufbewahrt werden, müssen vor dem Einfluß der Witterung geschützt werden, da besonders in heißen Klimaten die Zersetzung des Inhalts eintreten könnte. Auch sollen dieselben mit dem Sicherheitsbottich leicht in Verbindung gebracht werden können. Beim Waschen und Filtrieren des Nitroglycerins darf kein zu warmes Wasser angewendet werden, weil das Nitroglycerin schon bei 40° zu verdunsten anfängt, und die Dämpfe, wie wir weiter unten noch hervorheben werden, giftige Wirkungen auf die Arbeiter ausüben.

Eine besondere Beachtung verdient noch die Eigenschaft des Nitroglycerins, bei —7° C zu gefrieren. Zahlreiche Versuche[31b] haben gezeigt, daß gefrorenes Nitroglycerin (s. Unfallverhütungsvorschr. f. Nitroglycerinsprengstofffabr., § 19, S. 699), wie auch Dynamit in hohem Grade unempfindlich gegen Schlag- und Stoßwirkung sind. Dennoch sind häufig Explosionen von gefrorenem Nitroglycerin beobachtet worden[32].

Das Ausheben von gefrorenem Nitroglycerin aus dem Boden mit einer Picke, das plötzliche Drehen eines Thonhahnes, um dessen Kegel herum etwas Nitroglycerin gefroren war, das Reinigen von Gefäßen, die gefrorene Abfälle enthielten, selbst das gewaltsame Zerbrechen einer gefrorenen Patrone haben Veranlassung zu heftigen Explosionen gegeben. Es ist deshalb auch von großer Wichtigkeit, daß die Räume, in denen Nitroglycerin fabriziert und aufbewahrt wird, dauernd eine solche Temperatur haben, daß kein Gefrieren stattfinden kann. — Da auch die Sonnenstrahlen heftig auf das Nitroglycerin einwirken und Veranlassung zu Explosionen werden können, so müssen Fenster und durchsichtige Dächer weiß angestrichen werden. Noch zweckmäßiger wendet man statt der Glasfenster das neu in den Handel gebrachte Tectorium an. Der Kehricht, Schlamm von den Filtern und Gefäßen, der ebenfalls beim Aufbewahren nach dem Trocknen Veranlassung zu Explosionen gegeben hat, muß verbrannt werden. Zu diesem Zweck empfiehlt Guttmann die festen Abfälle mit Petroleum zu begießen, und sie dann zu verbrennen, wobei keine Gefahr zu befürchten ist. Von anderer Seite wird empfohlen, die Schlämme oder Abwässer mit Sodalauge zu neutralisieren, im nassen Zustande mit Kieselgur zu mischen und an einer besonderen Stelle außerhalb der Fabrik zu verbrennen.

Neben den Explosionsgefahren, die bei der Herstellung von Nitroglycerin den Arbeitern drohen, können auch die schädlichen sauren Dämpfe, sowie die Nitroglycerindämpfe selbst, gesundheitsschädigende Wirkungen ausüben. Um die Belästigung durch schädliche Säuren zu vermindern, empfiehlt Scheiding[33a] den Nitrierapparat mit einem größeren Glasscheibenaufsatz oder mit einer haubenartigen Schutzvorrichtung zu versehen. Die Dämpfe des Nitroglycerins selbst verursachen, namentlich bei gewissen Personen, heftigen Kopfschmerz, während andere davon frei bleiben. Die Arbeiter sollen gegen diese Wirkung mit der Zeit abgestumpft werden und diese Folgen erst wieder spüren, wenn sie die zeitweise unterbrochene Arbeit wieder aufnehmen.

Als bestes Gegenmittel gegen diesen Kopfschmerz wird ein starker Kaffeeabsud und Umschläge auf den Hinterkopf empfohlen[33b].

Dynamit.

Die Herstellung des am meisten verwendeten Kieselgurdynamits aus Nitroglycerin geschieht durch Mischen der vorher geglühten und von groben Quarzkörnern befreiten Infusorienerde mit der 5-fachen Menge ihres Gewichtes an Nitroglycerin. Das Mischen wird entweder mit der Hand in einem Holzkasten oder in besonderen Apparaten vorgenommen, und sollten die Arbeiter angehalten werden, dabei Gummihandschuhe zu tragen. Da beim Zerkleinern und Sieben des Kieselgurs Staubentwickelung stattfindet, so empfiehlt Brandt[6b] diese Operation in geschlossenen, luftdichten Trommeln vorzunehmen.

Die Erzeugung der Sprenggelatine (Gelatinedynamit) geschieht durch Auflösung von Schießbaumwolle in Nitroglycerin. Hierbei muß, da die Auflösung unter künstlicher Erwärmung geschieht, sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden. Die Maschinen zum Mischen und zur Herstellung von Patronen müssen so konstruiert sein, daß sie leicht untersucht und gereinigt werden können.

Zum Patronieren des Dynamits (s. Unfallverhütungsvorschr. f. Nitroglycerinsprengstofffabr., § 38 S. 700), wie auch des Gelatinedynamits, werden Hebelpressen angewendet, bei welchen das Material durch einen Trichter in eine enge Röhre fällt und dann ein an einem Hebel befestigter Stempel das Dynamit cylinderförmig herauspreßt.

Die sog. Sprengel'schen Explosivstoffe, die im wesentlichen aus Nitrobenzol oder Pikrinsäure mit Salpetersäure gemischt bestehen, werden in neuer Zeit nicht mehr verwendet. Ihre Beschreibung kann daher hier unterlassen werden.

Unter den Namen Melinit, Lydit, Ecrasit u. s. w. werden, namentlich zum Füllen von Granaten, Sprengkörper herstellt, die anfangs aus Pikrinsäure, später aus Ammoniumpikrat und jetzt aus Trinitrokresol und dessen Ammonsalz bereitet werden. Da dieselben kein allgemeines Interesse haben, se müssen wir uns versagen, auf deren Herstellung einzugehen.

Erwähnt sei nur, daß die Chemische Fabrik Griesheim[33c] durch Verschmelzen von 5—10 Proz. Trinitrotoluol mit Pikrinsäure bei 82° C eine harte Masse erzeugt, deren Herstellung, Benutzung und Verwendung vollkommen gefahrlos ist.

Wegen Anlage und Betrieb von Pulvermühlen, sowie über den Versand von Pulver und von Sprengstoffen überhaupt, verweisen wir auf die Unfallverhütungsvorschriften:

1) Verfügung an die Königl. Regierung zu Merseburg, die Stampf- und Walzmühlen zur Pulverfabrikation betreffend, vom 16. Februar 1841, dann, 2) polizeiliche Maßregeln zur Abwendung von Unglücksfällen in Pulverfabriken. Berlin, 8. Januar 1866. 3) Bekanntmachungen, betr. Abänderungen und Ergänzungen des Betriebsreglements für die Eisenbahnen Deutschlands. 4) Die Polizeiverordnung, betr. den Verkehr mit Sprengstoffen vom 19. Oktober 1893[15c], welche in folgende Abschnitte zerfällt: allgemeine Bestimmungen, besondere Bestimmungen für den Landverkehr, besondere Bestimmungen für den Wasserverkehr, Bestimmungen über den Handel mit Sprengstoffen, sowie über deren Aufbewahrung und Verausgabung; Bestimmungen über die Lagerung von Sprengstoffen. 5) Die Bestimmungen über den Verkehr mit Sprengstoffen, Säuren u. dergl. in Oesterreich.

Unfallverhütungsvorschriften für Sprengstofffabriken, aufgestellt von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, genehmigt vom Reichsversicherungsamt 16. Sept. 1891[3 4].

I. Pulver- (Schwarzpulver) Fabriken.

Außer den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie gelten für Pulverfabriken folgende Bestimmungen.

A. Vorschriften für die Arbeitgeber.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 1. Bei Herstellung des Pulvers, worunter die Verpackung nicht zu verstehen ist, dürfen jugendliche Arbeiter nicht angestellt werden. Es sind nur nüchterne und zuverlässige Personen zu beschäftigen.

§ 2. Fremden Personen soll der Zutritt nur mit besonderer Erlaubnis und in der Regel nur unter zuverlässiger Begleitung gestattet sein.

Bauanlage und Gebäude.

§ 3. Insofern das Fabrikgrundstück nicht eingefriedigt ist, müssen an den Zugängen und öffentlichen Verkehrswegen Warnungstafeln aufgestellt sein, durch die das unbefugte Betreten verboten wird.

§ 4. Die Vorplätze der einzelnen Gebäude müssen so hergestellt sein, daß sie sich leicht rein halten lassen.

§ 5. Das Holzwerk der Pulverherstellungsgebäude muß thunlichst mit Wasserglas oder sonstigen geeigneten Mitteln gegen die Einwirkung von Feuer möglichst widerstandsfähig gemacht sein.

§ 6. Die der Sommerseite zu belegenen Fensterscheiben der Pulverherstellungsgebäude müssen geblendet sein.

§ 7. Die Thüren der Gebäude mit Explosionsgefahr sollen nach Außen aufschlagen.

§ 8. Die Fußböden in denjenigen Räumen, in denen mit Pulver gearbeitet wird, müssen glatt und dicht gehalten, und wenn sie nicht aus Holz bestehen, mit einem weichen Belag bedeckt sein.

§ 9. Vorhandene Blitzableiter müssen stets in gutem Zustande gehalten und jährlich mindestens einmal durch Sachverständige geprüft werden.

Die Prüfung hat sich sowohl auf die oberirdische, wie auf die Erdleitung zu erstrecken.

§ 10. In Pulverfabriken muß die größte Ordnung und Reinlichkeit herrschen. Das Hineintragen oder Hineinwehen von Erde oder Sand in die Räume mit Explosionsgefahr ist möglichst zu verhindern. Vor den Eingängen müssen geeignete Vorrichtungen zum Reinigen des Schuhzeuges angebracht sein. Fremden Personen darf das Betreten solcher Räume nur mit Filzschuhen gestattet werden.

Maschinen.

§ 11. Der Gang der Triebwerke darf die normale Geschwindigkeit nicht überschreiten.

Beleuchtung.

§ 12. Die künstliche Beleuchtung von Betriebsabteilungen mit Explosionsgefahr darf nur mittels zuverlässig isolierter Lampen (Kerzen) bewirkt werden.

Jede Ablagerung von explosiblem Staub an der Lichtquelle muß verhütet werden.

Bei elektrischer Beleuchtung muß eine Erhitzung der Leitungsdrähte und jede Funkenerzeugung ausgeschlossen sein. Die Anlage ist von Zeit zu Zeit auf ihre Feuersicherheit sachverständig zu untersuchen.

Die Besorgung der Lampen und Laternen ist besimmten Arbeitern zu übertragen.

Heizung.

§ 13. Die Feuerung der Trockenkammerheizung muß, wenn sie neben der Trockenkammer liegt, von der letzteren durch eine massive Wand abgeschlossen sein.

Bei Wasser- oder Dampfheizung sind die Ofenheizschlange und die Leitungsrohre häufig auf ihre Dichtigkeit und Haltbarkeit zu untersuchen und gefundene Fehler zu beseitigen.

Die mit Kohle geheizten Trockenöfen müssen durchaus dicht sein und sind weiß anzustreichen.

Die Durchgänge der Leitungsrohre und Trockenofenschächte dürfen nirgendwo undicht und müssen gut verschmiert sein.

An den Trockenhausheizapparaten sind Thermometer anzubringen.

Die Bedienung der Feuerung ist besonderen Arbeitern zu übertragen.

Transportgefäße.

§ 14. Zu dem Transport und der Herstellung von Pulver sind nur dichte und haltbare Gefäße zu benutzen.

Die Verwendung von eisernen Stiften oder Nägeln zu diesen Gefäßen, besonders zum Dubeln der Faßdeckel und Fußböden, sowie zu Befestigungszwecken in den Fabrikationsräumen ist strenge verboten.

Abfallstoffe.

§ 15. Verschüttetes und verstreutes oder abgestaubtes Pulver ist in besondere Behälter zu bringen und getrennt aufzubewahren.

Verschiedene Vorschriften.

§ 16. In Pulverherstellungs- und Verpackungsräumen ist jede durch den Betrieb nicht gebotene Anhäufung von Pulver und Rohstoffen zu vermeiden.

§ 17. Die Benutzung von Phosphorzündhölzern ist im ganzen Fabrikgebiet untersagt.

§ 18. In den Fabrikräumen dürfen keine verlöteten Gefäße und Geräte benutzt werden.

§ 19. Vor den Pulverwerken muß stets Wasser zur Verfügung stehen, soweit es die Temperaturverhältnisse gestatten.

Ausbesserungs- und Erneuerungsarbeiten.

§ 20. Wenn in Pulverwerken Ausbesserungsarbeiten auszuführen sind, so ist sämtliches Pulver aus dem betreffenden Raum zu entfernen und dieser, sowie der auszubessernde Gegenstand von Pulver und Pulverstaub zu reinigen.

Hierauf ist der auszubessernde Gegenstand und die Stelle im Umkreise von wenigstens 3,0 m mit Wasser zu begießen und während der Ausbesserungsarbeiten so naß zu erhalten, daß ein etwa entstehender Funke keine Entzündung bewirken kann. Während der Dauer der Reparatur ist an der Arbeitsstelle eine mit Wasser gefüllte Brandspitze oder Gießkanne bereit zu halten.

II. Bestimmungen für besondere Abteilungen.

Rohstoffe.

§ 21. Die Rohmaterialien sind vor ihrer Verarbeitung gründlich von gefährlichen mechanischen Beimengungen zu reinigen.

Salpeter, pulverisierter Schwefel und Graphit sind durch entsprechend feine Messingsiebe durchzulassen. Holzkohle, Kuchen und Stangenschwefel sind sorgfältig auszulesen, um gefährliche Beimengungen, wie Steine u. dergl. entfernen.

Frisch gebrannte Kohle darf vor genügender Abkühlung nicht verarbeitet werden.

Stampfwerke.

§ 22. Zu den Stampfkolben (Schuhen) darf Eisen nicht verwendet werden. Zulässig sind Kupfer, Zink oder entsprechende Legierungen.

Die Schuhe müssen stets fest an den Holzstampfen sitzen.

Trommeln.

§ 23. Der aus den Zerkleinerungs- und Mengtrommeln ausgelassene gearbeitete Pulversatz muß vor der weiteren Verarbeitung durch entsprechend feine Siebe durchgehen, um etwaige gefährliche Beimengungen auszuscheiden.

Zum Mengen des Pulversatzes aus Salpeter, Schwefel und Kohle dürfen nur Holzkugeln verwendet werden.

Kollergänge.

§ 24. Bei eisernen Laufbahnen müssen die Läufer so angebracht sein, daß sie die Laufbahn nicht berühren können.

Körnmaschinen.

§ 25. Die Walzen der Körnmaschinen sind derart einzurichten, daß sie sich beim Laufen niemals berühren können.

Hydraulische Pressen.

§ 26. Bei den hydraulischen Pulverpressen ist die Verwendung eiserner oder stählerner Preßplatten nicht gestattet. Die unmittelbare Berührung von Metall mit

Metall ist zu vermeiden. Zum Pressen von Pulversatz sind zwischen Preßplatten und Pulver Preßtücher einzulegen.

An der Pressenleitung müssen Manometer angebracht sein. Es sind Vorrichtungen (Wasserwage oder Senkel) anzubringen, um die wagerechte Lage des Pressenholmes beurteilen zu können.

Prismen- und Patronenpresse.

§ 27. Im Gange befindliche Prismen- und Patronenpressen dürfen nie ohne Aufsicht gelassen werden.

B. Vorschriften für die Arbeiter.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 28. In der Fabrik ist der Genuß geistiger Getränke, außer Bier und Obstwein, strenge untersagt, bei der Arbeit auch der Genuß der letzteren.

§ 29. Soweit das Rauchen überhaupt gestattet ist, darf es nur in den von den Betriebsleitern angewiesenen Räumen geschehen, woselbst sich auch eine Gelegenheit zur Aufbewahrung der Rauchgeräte vorfindet.

Andere Rauchgeräte, als die dort aufzubewahrenden, sowie Feuerzeug darf überhaupt nicht mit zur Fabrik gebracht werden.

§ 30. Messer, Schlüssel und sonstige ungehörige Gegenstände sind beim Betreten der Fabrik sofort abzuliefern.

Kleider.

§ 31. In gehenden Werken müssen die Arbeiter anschließende Kleider tragen. Kittel, lose hängende Halstücher und sonstige lose Kleidungsstücke sind verboten.

Zu den Arbeitskleidern dürfen keine eisernen Befestigungsteile (Schnallen, Knöpfe, Haken) verwendet sein. Ebenso ist die Verwendung eiserner Stifte und anderer eiserner Beschlagteile zu den Sohlen und Absätzen unstatthaft.

Nach Beendigung der Arbeit müssen die Arbeiter ihre Kleider, an denen Pulverstaub anhaftet, an gesicherter Stelle im Freien reinigen und Gesicht und Hände waschen.

Die vorgenannten Kleidungsstücke sind beim Verlassen der Arbeit in der Fabrik zurückzulassen.

Gebäude.

§ 32. Die Arbeiter dürfen Räume mit Explosionsgefahr, in denen sie nicht zu arbeiten haben, ohne besondere Erlaubnis nicht betreten.

Namentlich ist den in Pulverherstellungs-Räumen beschäftigten Arbeitern der Eintritt in die Räume der Feuerungsanlagen strenge verboten, ebenso ist den in letzteren thätigen Arbeitern untersagt, Pulverwerke zu betreten.

§ 33. Pulvermagazine und Trockenkammern dürfen nur mit Filzschuhen betreten werden.

§ 34. In den Arbeitsräumen ist die größte Reinlichkeit zu beachten.

Jeder Arbeiter hat sich der an den Eingängen der Pulverherstellungs-Räume angebrachten Vorrichtungen zum Reinigen des Schuhzeuges auf des sorgfältigste zu bedienen.

Die auf dem Boden liegenden Teppiche und Läufer sind sorgfältig zu reinigen und, wenn nötig, auszuklopfen.

Die Beleuchtungslampen der Pulverherstellungs-Gebäude sind im Innern frei von Staub zu halten.

§ 35. Jedes Verstreuen von Materialien in Pulverwerken ist sorgfältig zu vermeiden, verschüttetes Pulver aber sofort aufzunehmen und in den dafür bestimmten Behälter zu bringen.

Maschinen.

§ 36. Der Gang der Triebwerke darf die normale Geschwindigkeit nicht überschreiten.

Jedes Warmlaufen der Lager in Pulverherstellungs-Räumen ist als besonders gefährlich zu vermeiden. Die Lager sind daher gut zu schmieren und häufig nachzusehen.

Losgewordene Maschinenteile müssen sofort mit gehöriger Vorsicht und nur beim Stillstand wieder befestigt werden.

Die Anhäufung größerer Mengen fetten Putzmateriales innerhalb feuergefährlicher Räume ist untersagt.

Die Benutzung metallener Hämmer zu Arbeiten an Teilen aus Stein oder Metall in Pulverherstellungsräumen ist streng untersagt, mit Ausnahme des in § 20 vorgesehenen Falles.

Transport.

§ 37. Mit Pulver gefüllte Transportgefäße (Fässer, Kisten) dürfen nicht gerollt, geschoben oder gekantet werden. Die Fortbewegung ist vielmehr nur durch Heben und Tragen zu bewirken.

Verschiedenes.

§ 38. Während eines Gewitters, welches sich über dem Betriebsort entladet, darf sich niemand in den Räumen, in denen Pulver oder Pulverersatz verarbeitet wird, aufhalten.

Gehende Werke sind außer Thätigkeit zu setzen.

II. Besondere Bestimmungen für einzelne Abteilungen.

Stampfwerke.

§ 39. An den Stampfkolben oder in den Kumplöchern (Trögen) festsitzende harte Pulverkrusten sind durch Aufweichen mit Wasser und mittels hölzerner Spatel oder mittels Schaber aus Kupfer, Zink oder entsprechender Legierung herauszunehmen.

Kollergänge.

§ 40. Die Pulverschicht, auf welcher die Läufer sich bewegen, darf nie weniger als 2 cm stark sein.

Das Ausnehmen der Kollergänge hat, falls nicht besondere Einrichtungen dies unmöglich machen, im Stillstande zu erfolgen; im anderen Falle muß die Geschwindigkeit des Läufers möglichst vermindert werden.

Die durch das Stehen der Läufer unter diesen sich bildenden harten Pulverkrusten sind nur mittels hölzerner Spatel, wenn notwendig unter Anwendung bleierner oder hölzerner Hämmer, herauszuholen.

Hydraulische Pressen.

§ 41. Bei schiefem Druck im Stapel in der Presse ist das Pressen sofort einzustellen.

Die Pressen dürfen nicht über den Druck angestrengt werden, für den sie konstruiert sind.

Prismen- und Patronen-Presse.

§ 42. Es ist den Arbeitern der Prismen- und Patronen-Presse strenge verboten, bei gehender Presse zwischen die Stempel zu greifen oder Pulverkörner mit der Hand von den Unterstempeln abzuheben.

§ 43. Verstopfte Kanäle der Stempel und Traversen der Pressen sind nur mit Holzstäbchen und Wasser oder Oel freizumachen.

Trockenhaus.

§ 44. Zum Anheizen der Trockenhaus- sowie der übrigen Feuerungen sind nur trockenes Holz und Reiser zu benutzen. Die Anwendung von Stroh, Hobelspänen und derartigem funkenerzeugenden Material ist strenge verboten.

Ruß und Asche aus den Heizapparaten und Oefen sind nach Ablöschung mit Wasser an den dafür bestimmten Ort zu bringen.

§ 45. Leitungsrohre und Oefen der Trockenhäuser sind frei von Pulverstaub zu halten.

Die Temperatur der Trockenkammer darf 75° C. nicht übersteigen.

Thermometer müssen in der Nähe der Heizkörper und an anderen geeigneten Stellen angebracht sein.

Es ist genau darauf zu achten, ob sich an Fenstern und Gerüsten Schwefelniederschläge (Sublimate) absetzen. Treten solche auf, so sind sie sorgfältig abzuwaschen.

C. Ausführungs- und Strafbestimmungen.

§ 46. Für die in Gemäßheit vorstehender Bestimmungen zu treffenden Aenderungen wird den Betriebsunternehmern eine Frist von 6 Monaten vom Tage der offiziellen Bekanntmachung durch den Reichsanzeiger gewährt.

Wenn es sich herausstellen sollte, daß die in den § 1—45 gegebenen Vorschriften in einzelnen Fällen ohne erhebliche Schwierigkeiten und unzuträgliche Kosten nicht ausgeführt werden können, so sollen etwaige Abweichungen der Genehmigung des Genossenschaftsvorstandes auf Antrag des Betriebsunternehmers und nach Anhörung des Beauftragten unterliegen.

Die Arbeitgeber sind verpflichtet, die Ausführung der Vorschriften für die Arbeitnehmer zu ermöglichen und für die Erfüllung derselben Sorge zu tragen.

§ 47. Genossenschaftsmitglieder, welche den Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln, können durch den Genossenschaftsvorstand in eine höhere Gefahrenklasse eingeschätzt, oder falls sich dieselben bereits in der höchsten Gefahrenklasse befinden, mit Zuschlägen bis zum doppelten Betrage ihrer Beiträge belegt werden. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 1 und § 80 des U.V.G.)

§ 48. Versicherte Personen, welche den Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln oder welche die angebrachten Schutzvorrichtungen nicht benutzen, mißbrauchen oder beschädigen, verfallen in eine Geldstrafe bis zu 6 M., welche der betreffenden Krankenkasse zufällt. Die Festsetzung der hiernach ev. zu verhängenden Geldstrafen erfolgt durch den Vorstand der Betriebs-(Fabrik-)Krankenkasse, oder wenn solche für den Betrieb nicht errichtet ist, durch die Ortspolizeibehörde. Die betreffenden Beiträge fließen in die Krankenkasse, welcher der zu ihrer Zahlung Verpflichtete zur Zeit der Zuwiderhandlung angehörte. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 2 und § 80 des U.V.G.)

II. Sprenghütchen- und Zündhütchen-Fabriken.

Außer den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie gelten für Sprenghütchen- und Zündhütchen-Fabriken folgende Bestimmungen:

A. Vorschriften für die Arbeitgeber.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 1. Bei Herstellung der Sprengstoffe dürfen jugendliche Arbeiter nicht angestellt werden. Es sind nur nüchterne und zuverlässige Leute zu beschäftigen.

§ 2. Fremden Personen soll der Zutritt nur unter besonderer Erlaubnis und in der Regel nur unter zuverlässiger Begleitung gestattet sein.

Bauanlagen und Gebäude.

§ 3. Das Fabrikgrundstück, auf welchem die Sprengstoffe hergestellt werden, muß mit einer geeigneten Umzäunung umgeben sein, welche das unbeabsichtigte Betreten möglichst verhindert. Das unbefugte Betreten ist auch durch Warnungstafeln an den Zugängen zu verbieten.

§ 4. Die Gebäude, in denen trockener Sprengstoff aufbewahrt und verarbeitet wird, sowie Sprengzündhütchen verpackt und letztere oder solche Zündhütchen, welche gleiche Explosionsgefahr haben, gelagert werden, müssen einzeln mit sicheren Erdwällen oder Mauern umgeben sein. Der Anbau der Lademaschine ist nach der Ausblaseseite durch Erdwall zu sichern.

Die Wälle müssen die Dachtraufe der eingeschlossenen Gebäude um mindestens 1,0 m überragen.

Die Gänge durch die Wälle dürfen nicht in der Schlußlinie nach Verkehrswegen oder nahen Gebäuden angelegt sein.

§ 5. Die Vorplätze der von den Schutzwällen eingeschlossenen Gebäude und die Gänge durch die Wälle müssen so hergestellt sein, daß sie sich leicht rein halten lassen.

Fußwege und Treppen innerhalb der Fabrik, auf denen Sprengstoffe transportiert werden, sind im Winter schneefrei zu halten und bei Glatteis zu bestreuen.

§ 6. Die Gebäude zur Aufbewahrung von trockenem Sprengstoff, das Trocken-, Korn- und Siebhaus, sowie Vorderwand und Dach des Anbaues des Ladehauses müssen in leichtem Material ausgeführt sein.

§ 7. Das Holzwerk der Gebäude mit Explosivgefahr muß thunlichst mit Wasserglas oder sonstigen geeigneten Mitteln gegen die Einwirkung von Feuer möglichst widerstandsfähig gemacht sein.

§ 8. Die der Sonnenseite zu belegenen Fensterscheiben der Gebäude mit Explosivgefahr müssen geblendet sein.

§ 9. Die Thüren der Gebäude mit Explosivgefahr sollen nach außen aufschlagen.

§ 10. Die Fußböden der Räume, in denen Sprengstoff in losem trockenen Zustande aufbewahrt, Sprengstoff getrocknet, gekörnt, gesiebt, sowie in die Transportbehälter gefüllt wird, müssen aus Asphalt oder Cement oder aus Brettern durchaus glatt und dicht hergestellt sein. Im letzteren Falle sind die metallischen Befestigungsmittel zu versenken und zu verkitten.

Diese Fußböden müssen einen Belag aus Weichblei, Kautschuk, Linoleum oder einem ähnlichen dichten weichen Stoff erhalten. Darüber ist an den Verkehrsstellen noch ein Teppich- oder Wachstuchläufer zu legen.

Die Fußböden der Räume, in denen Zündhütchen gepreßt werden, müssen ebenfalls aus Asphalt oder Cement, oder aus Brettern glatt und dicht hergestellt sein, sodaß sich der Sprengstoffstaub leicht entfernen läßt.

Die Fußböden aller Räume zur Gewinnung des Knallquecksilbers sind aus Asphalt oder Cement oder sonstigem festen Material glatt und ohne Fugen herzustellen.

Die Innenseiten der Wände der Räume, in denen Sprengstoff verarbeitet wird, müssen dicht und glatt und so gearbeitet sein, daß sie nicht abbröckeln.

§ 11. Vorhandene Blitzableiter müssen stets in gutem Zustande gehalten und jährlich mindestens einmal durch Sachverständige geprüft werden. Die Prüfung hat sich sowohl auf die oberirdische wie auf die Erdleitung zu erstrecken.

§ 12. In Sprengzündhütchen- und Zündhütchen-Fabriken muß die größte Ordnung und Reinlichkeit herrschen.

§ 13. Das Hineintragen oder Hineinwehen von Erde oder Sand in die Räume mit Explosionsgefahr ist möglichst zu verhindern. Vor den Eingängen müssen geeignete Vorrichtungen zum Reinigen des Schuhzeuges angebracht sein.

§ 14. Fremden Personen darf das Betreten solcher Räume nur mit Filzschuhen gestattet werden.

Heizung.

§ 15. Die Beheizung der Räume muß durch Dampf- oder Wasserheizung bewirkt werden.

Die Heizkörper sind gegen das Auflagern von Sprengstoffstaub möglichst zu schützen.

Transportgefäfse.

§ 16. Zum Transport und zur Herstellung von Sprengstoff dürfen mangelhafte oder unganze Gefäße nicht benutzt werden.

Die Transportbehälter für den zum Einfüllen fertigen Sprengstoff müssen aus leichten unzerbrechlichen Gefäßen mit glatten inneren und äußeren Wandungen bestehen, welche mit leichten, keine Reibung verursachenden Deckeln verschlossen sind. Diese Gefäße müssen leicht zu handhaben sein.

Die sämtlichen anderen Gefäße für halbtrockene und trockene Explosivstoffe müssen aus Guttapercha, Oelpappe oder ähnlichen glatten nicht metallischen Stoffen bestehen.

Bewegliche Henkel dürfen an den vorgenannten Gefäßen nicht angebracht sein.

Es ist strenge darüber zu wachen, daß die Gefäße, in denen sich Sprengstoff befunden oder niedergeschlagen hat, nach dem Gebrauch stets sorgfältig gereinigt oder im Innern feucht erhalten werden.

Abfallstoffe.

§ 17. Unbrauchbare Abfälle von Explosivstoffen sind unter Wasser aufzubewahren und ist denselben die Explosionsfähigkeit nach den besten bekannten Methoden möglichst bald zu entziehen.

Der lose Sprengstoff aus den Sprengzündhütchen und den Zündhütchen ist in Wasser oder in sonstiger Weise ungefährlich zu machen.

Verschiedene Vorschriften.

§ 18. Bei der Herstellung von Knallquecksilber und bei der Verarbeitung von dessen Neben- und Abfallprodukten müssen die Arbeiter durch geeignete Vorrichtungen möglichst gegen das Einatmen der sich dabei entwickelnden schädlichen Gase geschützt sein.

Diese Vorrichtungen müssen auch dort angebracht sein, wo sich Quecksilberdämpfe in größerer Menge entwickeln.

§ 19. Ueberall, wo Sprengstoffe zur Verarbeitung kommen, ist strenge darüber zu wachen, daß der sich entwickelnde Staub sich nicht gefahrbringend irgendwo anhäufen kann.

II. Bestimmungen für besondere Abteilungen.

Knallquecksilber.

§ 20. Knallquecksilber ist bis zu dessen Vermischung in dichten glatten Gefäßen in feuchtem Zustande zu bewahren und zu erhalten.

Körnen, Trocknen, Sieben und Mischen.

§ 21. Das Körnen und Sieben von halbtrockenem und trockenem Sprengstoff muß möglichst auf maschinellem Wege erfolgen, unter Anwendung geeigneter Schutzvorrichtungen.

Im Siebhause darf nur ein einziger Arbeiter beschäftigt werden.

§ 22. Die Arbeitstische der Räume, in denen Sprengstoff gemischt, getrocknet, gekörnt oder gesiebt wird, sind, wo es die Arbeitsweise gestattet, mit dickem Wollgewebe oder Teppich, und diese wieder mit Wachstuch allein zu belegen, daß der Belag nicht abrutscht. Es ist aber auch die Verwendung von Platten aus Hartgummi oder ähnlichem Material allein gestattet.

§ 23. Die Rahmen, auf denen die Sprengstoffe zum Trocknen ausgelegt werden, müssen aus leichtem glatten Holz und einem zwischengespannten Geflecht aus Bindfaden, Seide, Gaze oder einem ähnlichen Stoff hergestellt sein.

Wenn diese Rahmen in den Trockenhäusern auf die Latten lose aufgelegt werden, so müssen letztere mit Wollstoff und dieser wieder mit glattem Wachstuch dicht umhüllt sein.

Füllen, Laden, Pressen.

§ 24. Das Einbringen der leeren Sprengzündhütchen-Hülsen in die Ladelöffel soll in einem Raum vorgenommen werden, der von dem Raume zur Bedienung der Lademaschinen und Pressen abgetrennt und mit demselben nur durch eine Oeffnung zum Durchreichen der Ladelöffel verbunden ist.

§ 25. Das Oberteil der Ladelöffel soll aus einem durch die Luftfeuchtigkeit nicht beeinflußten Material, wie z. B. Hartgummi, hergestellt sein, und die Hütchen in den Löchern einen möglichst geringen Spielraum haben.

§ 26. Gegen die Wirkung von Explosionen in der Lademaschine sind die Arbeiter in den Ladehäusern durch Panzerplatten an diesen Maschinen und sonstige Einrichtungen zu schützen.

§ 27. Die Lademaschinen müssen so eingerichtet sein, daß sie keine größere Menge als 500 g Sprengstoff fassen.

Dieselben müssen täglich wiederholt gereinigt werden, jedoch erst, nachdem sie vom Pressenraum aus entleert worden sind.

§ 28. Die Bedienung der Lademaschinen, deren Einsetzen, Füllen, Herausnehmen und Entleeren muß durch zuverlässige Männer besorgt werden.

§ 29. Ueberall, wo die gefüllten Transportbehälter des zum Einfüllen fertigen Sprengstoffes zur Aufbewahrung hingestellt werden, muß die Unterlage mit Sägemehl bedeckt werden.

§ 30. Bei Sprengzündhütchen oder Zündhütchen mit gleicher Explosionsgefahr ist dafür Sorge zu tragen, daß die Arbeiter gegen die Einwirkung einer Explosion in der Presse geschützt sind, ebenso sind geeignete Vorrichtungen zu treffen, daß eine Explosion in der Presse sich nicht auf die fertig gewordenen Sprengzündhütchen übertragen kann. Auch müssen letztere so aufgehoben und so aufbewahrt werden, daß eine Explosion derselben die Arbeiter im Preßraum nicht gefährdet.

Verpackung.

§ 31. Für Sprengzündhütchen wird noch besonders vorgeschrieben, daß in den Einsetzräumen, in denen dieselben in die Schachteln gefüllt, und in den Verpackungsräumen, in denen die Schachteln mit Etiquetten, Klebstreifen und Umschlag versehen und zu Paketen verpackt werden, daß in jedem dieser durch Schutzwälle getrennten Räume höchstens drei Arbeiter oder Arbeiterinnen beschäftigt werden dürfen.

B. Vorschriften für die Arbeiter.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 32. Soweit das Rauchen überhaupt gestattet ist, darf es nur in den von den Betriebsleitern angewiesenen Räumen geschehen, woselbst sich auch eine Gelegenheit zur Aufbewahrung der Rauchgeräte vorfindet.

§ 33. Andere Rauchgeräte als die dort aufzubewahrenden, sowie Feuerzeug darf überhaupt nicht mit zur Fabrik gebracht werden.

§ 34. Nach Beendigung der Arbeit müssen die Arbeiter ihre Kleider, an denen Sprengstoffstaub haftet, an gesicherter Stelle im Freien reinigen und Gesicht und Hände waschen.

Die vorgenannten Kleidungsstücke sind beim Verlassen der Arbeit in der Fabrik zurückzulassen.

Gebäude.

§ 35. Die Arbeiter dürfen Räume mit Explosionsgefahr, in denen sie nicht zu arbeiten haben, ohne besondere Erlaubnis durchaus nicht betreten.

§ 36. Die Räume, in denen Sprengstoff gemischt, getrocknet, gekörnt oder gesiebt wird, dürfen nur auf Filzschuhen oder Socken betreten werden.

§ 37. Die Räume, in welchen an Sprengstoffen gearbeitet wird, sind stets sorgfältig rein zu halten.

Namentlich sind auch die Heizkörper stets frei von Staub zu halten.

Verschiedenes.

§ 38. Zur Herstellung und zum Transport von Sprengstoffen dürfen mangelhafte oder unganze Gefäße, Geräte und Apparate nicht benutzt werden.

Es ist strenge vorgeschrieben, daß Gefäße, in denen sich Sprengstoff befunden oder niedergeschlagen hat, nach dem Gebrauch stets sorgfältig gereinigt oder im Innern feucht erhalten werden.

§ 39. Während eines Gewitters, welches sich über dem Betriebsort entladet, darf sich niemand in den Räumen, in denen Sprengstoff verarbeitet wird, aufhalten.

II. Besondere Bestimmungen für einzelne Abteilungen.

Mischen, Körnen, Trocknen, Sieben.

§ 40. Die Räume, in denen des Körnen und Sieben von halbtrockenem oder trockenem Sprengstoffe auf maschinellem Wege geschieht, dürfen nur beim Stillstande der maschinellen Vorrichtung betreten werden, ebenso deren Zugänge.

Lademaschine.

§ 41. Die Lademaschinen sollen täglich wiederholt gereinigt werden, jedoch erst, nachdem sie vom Preßraume aus entleert worden sind.

C. Ausführungs- und Strafbestimmungen.

§ 42. Für die in Gemäßheit vorstehender Bestimmungen zu treffenden Aenderungen wird den Betriebsunternehmern eine Frist von 6 Monaten vom Tage der offiziellen Bekanntmachung durch den Reichsanzeiger gewährt.

Wenn es sich herausstellen sollte, daß die in den §§ 1—41 gegebenen Vorschriften in einzelnen Fällen ohne erhebliche Schwierigkeiten und unzuträgliche Kosten nicht ausgeführt werden können, so sollen etwaige Abweichungen der Genehmigung des Genossenschaftsvorstandes auf Antrag des Betriebsunternehmers und nach Anhörung des Beauftragten unterliegen.

Die Arbeitgeber sind verpflichtet, die Ausführung der Vorschriften für die Arbeitnehmer zu ermöglichen und für die Erfüllung derselben Sorge zu tragen.

§ 43. Genossenschaftsmitglieder, welche den Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln, können durch den Genossenschaftsvorstand in eine höhere Gefahrenklasse eingeschätzt, oder falls sich dieselben bereits in der höchsten Gefahrenklasse befinden, mit Zuschlägen bis zum doppelten Betrage ihrer Beiträge belegt werden. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 1 und § 80 des U. V. G.)

§ 44. Versicherte Personen, welche den Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln, oder welche die angebrachten Schutzvorrichtungen nicht benutzen, mißbrauchen oder beschädigen, verfallen in eine Geldstrafe bis zu 6 M., welche der betreffenden Krankenkasse zufällt. Die Festsetzung der hiernach ev. zu verhängenden Geldstrafen erfolgt durch den Vorstand der Betriebs-(Fabrik-)Krankenkasse, oder wenn solche für den Betrieb nicht errichtet ist, durch die Ortspolizeibehörde. Die betreffenden Beiträge fließen in die Krankenkasse, welcher der zu ihrer Zahlung Verpflichtete zur Zeit der Zuwiderhandlung angehörte. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 2 und § 80 des U. V. G.)

III. Nitroglycerinsprengstoff-Fabriken.

Außer den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie gelten für Nitroglycerinsprengstofffabriken folgende Bestimmungen:

A. Vorschriften für die Arbeitgeber.

1) Allgemeine Bestimmungen.

§ 1. Bei Herstellung und Verpackung der Sprengstoffe dürfen jugendliche Arbeiter nicht angestellt werden. Es sind nur nüchterne und zuverlässige Arbeiter zu beschäftigen.

§ 2. Fremden Personen soll der Zutritt nur mit besonderer Erlaubnis und in der Regel nur unter zuverlässiger Begleitung gestattet sein.

Bauanlagen und Gebäude.

§ 3. Das Fabrikgrundstück, auf welchem die Sprengstoffe hergestellt werden, muß mit einer geeigneten Umzäunung umgeben sein, welche das unbeabsichtigte Betreten möglichst verhindert. Das unbefugte Betreten ist auch durch Warnungstafeln an den Zugängen zu verbieten.

§ 4. Die Gebäude, in denen Nitroglycerin oder Nitroglycerinpräparate hergestellt und verarbeitet werden, müssen einzeln mit einem Erdwall umgeben sein.

Die Wälle müssen die Dachtraufe der eingeschlossenen Gebäude um mindestens 1,0 m überragen.

Die Gänge durch die Wälle dürfen nicht in der Schußlinie nach Verkehrswegen oder nahen Gebäuden angelegt sein.

§ 5. Die Vorplätze der von den Schutzwällen eingeschlossenen Gebäude und die Gänge durch die Wälle müssen so hergestellt sein, daß sie sich leicht rein halten lassen.

Fußwege und Treppen innerhalb der Fabrik, auf denen Sprengstoffe transportiert werden, sind im Winter schneefrei zu halten und bei Glatteis zu bestreuen.

§ 6. Die Gebäude, in denen Nitroglycerin oder Nitroglycerinpräparate hergestellt und verarbeitet werden, müssen in leichtem Material ausgeführt sein.

§ 7. Das Holzwerk der Gebäude mit Explosionsgefahr muß thunlichst mit Wasserglas oder sonstigen geeigneten Mitteln gegen die Einwirkung von Feuer möglichst widerstandsfähig gemacht sein.

§ 8. Die der Sonnenseite zu belegenen Fensterscheiben der Gebäude mit Explosionsgefahr müssen geblendet sein.

Sämtliche Fensterscheiben dieser, sowie auch in der Nähe belegener Gebäude sind innen mit Drahtnetzen zu versehen.

§ 9. Die Thüren der Gebäude mit Explosionsgefahr sollen nach Außen aufschlagen.

§ 10. In Sprengstofffabriken muß die größte Ordnung und Reinlichkeit herrschen.

Das Hineintragen und Hineinwehen von Erde oder Sand in die Räume mit Explosionsgefahr ist möglichst zu verhindern. Vor den Eingängen müssen geeignete Vorrichtungen zum Reinigen des Schuhzeuges angebracht sein.

Fremden Personen darf das Betreten solcher Räume nur mit Filzschuhen gestattet sein.

Maschinen.

§ 11. Der Gang der Triebwerke darf die normale Geschwindigkeit nicht überschreiten.

Beleuchtung.

§ 12. Die künstliche Beleuchtung von Betriebsabteilungen mit Explosionsgefahr darf nur mittels isolierter Lampen (Kerzen) bewirkt werden.

Jede Ablagerung von explosiblem Staub an der Lichtquelle muß verhütet werden.

Heizung.

§ 13. Die Beheizung der Räume muß durch Dampf oder Wasserheizung bewirkt werden.

Abfallstoffe.

§ 14. Verschüttetes Nitroglycerin ist sofort mittels Schwammes, Gurs oder in anderer geeigneter Weise aufzunehmen. Wo dies bei durchlässigem Boden nicht möglich ist, muß die durchtränkte Stelle vorsichtig aufgenommen und an ungefährlichem Orte nach Anweisung eines Beamten oder Meisters unschädlich gemacht werden.

Der Filterschlamm ist sorgfältig auszuwaschen und an ungefährlicher Stelle aufzubewahren. Die angesammelten Mengen sind von Zeit zu Zeit durch Verbrennung oder in Erdlöchern durch starke Initialladungen von Dynamit unter Aufsicht eines Beamten oder Meisters unschädlich zu machen.

§ 15. Filterschlamm, sowie verunreinigtes Nitroglycerin und Nitroglycerinpräparate durch Versenken in fließende Wasser oder Vergraben in die Erde unschädlich machen zu wollen, ist verboten.

Verschiedene Vorschriften.

§ 16. Bei der Herstellung von Nitroglycerinsprengstoffen müssen die Arbeiter durch geeignete Vorrichtungen möglichst gegen das Einatmen der sich dabei entwickelnden schädlichen Gase geschützt sein.

§ 17. Auf den Säurelagerplätzen sind Kübel mit Wasser vorrätig zu halten, damit bei Verbrennung durch Säure die Arbeiter die Brandwunden sogleich mit großen Mengen Wasser auswaschen können.

§ 18. Metallgefäße und Leitungen, die mit Nitroglycerin in Berührung gekommen sind, dürfen nicht durch Löten oder Hämmern ausgebessert werden.

Ausgenommen sind diejenigen Gefäße und Leitungen, in denen Nitroglycerinabfallsäure enthalten war. Diese dürfen nach sorgfältiger Reinigung ausgebessert werden. Eingeschmolzen dürfen Metallgegenstände, die mit Nitroglycerin in Berührung waren, erst werden, nachdem sie unter Beobachtung der nötigen Vor-

sichtsmaßregeln mit hellem Feuer gründlich abgebrannt sind und man sich vergewissert hat, daß kein Nitroglycerin mehr am Gegenstand haftet.

Holz darf da, wo Nitroglycerin an demselben haftet, mit Werkzeugen nicht bearbeitet werden.

Bei Abbruchsarbeiten ist die unvermeidliche Anwendung von Werkzeugen nach möglichst sorgfältiger Reinigung der abzubrechenden Gegenstände und unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln (§ 22) gestattet.

Unbrauchbar gewordene Gegenstände irgend welcher Art, die mit Nitroglycerin oder Nitroglycerinpräparaten in Berührung gewesen sind, müssen durch Sprengung oder Verbrennung vernichtet oder wenn dieses nicht angängig ist, vor weiterer Aufbewahrung durch Abbrennen über offenem hellen Feuer vollständig unschädlich gemacht werden.

§ 19. Gefrorenes Nitroglycerin oder nitroglycerinenthaltende Präparate und solche enthaltende Gefäße, Rohrleitungen und Hähne dürfen nur in erwärmten umwallten Räumen oder mittels warmen Wassers aufgetaut werden und zwar nur unter Aufsicht eines Beamten oder Meisters.

§ 20. In den Räumen, in denen Nitroglycerin hergestellt und verarbeitet wird, darf die Temperatur nicht unter + 10° C sinken.

Der auf den Heizkörpern in diesen Räumen sich ablagernde Staub ist gründlich zu entfernen.

§ 21. Während eines sich über dem Betriebsort entladenden Gewitters ist die Arbeit in den Patronen-, Meng-, Pack- und Trockenräumen und wenn möglich auch im Nitrierraum zu unterbrechen.

§ 22. Bei zeitweiligen Umänderungs- und Ausbesserungsarbeiten mit Explosionsgefahr ist nicht nur die Zahl der beschäftigten Arbeiter auf die durchaus notwendige zu beschränken, sondern auch der Verkehr und der Aufenthalt anderer Arbeiter in der Nähe zu verbieten.

2) Bestimmungen für besondere Abteilungen.

Rohstoffe.

§ 23. Bevor das Glycerin in die Nitriergefäße einfließt, muß es ein Sieb passieren, damit etwaige grobe Verunreinigen ausgeschieden werden.

§ 24. Sämtliche Aufsaugestoffe und Zumischpulver bei der Dynamitfabrikation sind vor ihrer Verwendung durch möglichst feine Siebe zu geben. Alle fertigen, nicht gelatinierten Nitroglycerinpräparate sind vor ihrer Verarbeitung in Patronenmaschinen aufs sorgfältigste durchzusieben zur Ausscheidung etwa darin noch vorhandener Fremdkörper.

Die zur Gelatinierung von Nitroglycerin bestimmte Collodiumwolle ist in feuchtem Zustande durch möglichst feine Siebe durchzureiben.

Nitrierung, Leitungen.

§ 25. Nitriergefäße und Scheidetrichter müssen eine Einrichtung haben, um bei drohender Gefahr den ganzen Inhalt in kürzester Frist in geeignet aufgestellte, mit Wasser gefüllte Sicherheitsbottiche ablassen zu können.

§ 26. Nitriergefäße und Scheidetrichter sind mit Thermometern zu versehen.

§ 27. Da wo die Kegel der Thonhähne an Behältern oder in Leitungen der Gefahr ausgesetzt sind, herauszufliegen, sollen sie durch geeignete Vorrichtungen daran verhindert werden.

B. Vorschriften für die Arbeiter.

1) Allgemeine Bestimmungen.

§ 28. Soweit das Rauchen überhaupt gestattet ist, darf es nur in den von den Betriebsleitern angewiesenen Räumen geschehen, woselbst sich auch eine Gelegenheit zur Aufbewahrung der Rauchgeräte vorfinden muß.

Andere Rauchgeräte, als die dort aufzubewahrenden, sowie Feuerzeug darf überhaupt nicht mit zur Fabrik gebracht werden.

§ 29. Das Einnehmen der Mahlzeiten in den Räumen mit Explosionsgefahr, mit Ausnahme im Nitrierungs-, Wasch- und Nachscheideraum, ist verboten.

Gebäude.

§ 30. Die Arbeiter dürfen Räume mit Explosionsgefahr, in denen sie nicht zu arbeiten haben, ohne besondere Erlaubnis durchaus nicht betreten.

§ 31. Die Räume, in welchen an Sprengstoffen gearbeitet wird, sind stets sorgfältig rein zu halten.

Namentlich sind auch die Heizkörper stets frei von Staub zu halten.

§ 32. Verschüttetes Nitroglycerin ist sofort mit Schwämmen, Guhr und dergl. aufzunehmen.

Wenn dasselbe vom Boden aufgesaugt worden ist, so ist die durchtränkte Stelle sorgfältig aufzunehmen. Derart verunreinigtes Nitroglycerin, sowie auch andere verunreinigte Nitroglycerinpräparate sind nach Anweisung und unter Aufsicht des Meisters oder Betriebsführers unschädlich zu machen.

Verschiedenes.

§ 33. Gefäße, Apparate, Leitungen und Geräte, an denen Nitroglycerin haftet, dürfen nicht mit Werkzeugen bearbeitet, gestoßen oder geworfen werden. Eingeschmolzen dürfen sie erst werden, nachdem das anhaftende Nitroglycerin über lebhaftem Feuer nach Angabe des Meisters oder Betriebsleiters zerstört ist.

Holz und Holzteile, die mit Nitroglycerin in Berührung gekommen sind, dürfen ebenfalls nicht mit Werkzeugen bearbeitet, gestoßen oder geworfen werden.

Das Verbrennen darf nur unter Aufsicht eines Meisters oder Betriebsleiters erfolgen.

§ 34. Gefrorenes Nitroglycerin oder Nitroglycerinpräparate oder Gefäße, Hähne und Leitungen mit gefrorenem Nitroglycerin dürfen nur nach Anweisung eines Meisters oder Betriebsleiters aufgetaut und bearbeitet werden.

§ 35. In den Räumen, in denen Nitroglycerin hergestellt und verarbeitet wird, darf die Temperatur nicht unter 10° C sinken.

Der auf den Heizkörpern in diesen Räumen sich ablagernde Staub ist gründlich zu entfernen.

§ 36. Während eines Gewitters, das sich über dem Betriebsort entladet, darf sich niemand in den Räumen, in denen Sprengstoff verarbeitet wird, aufhalten. Ausgenommen ist der Aufenthalt in der Nitroglycerinfabrik, wenn die Arbeit darin nicht unterbrochen werden kann.

2) Besondere Bestimmungen für einzelne Abteilungen.

Säureleitungen, Nitrierung und Scheidung.

§ 37. Hähne aus Thon, Metall, Hartgummi oder anderem Material, welche mit Nitroglycerin oder nitroglycerinhaltigen Säuren in Berührung kommen, müssen sorgfältig in geeigneter Weise geschmiert werden, und haben sich die Arbeiter stets über die leichte Gangbarkeit zu vergewissern. Namentlich hat dies auch stets vor Beginn der Arbeit zu geschehen.

Patronenarbeit.

§ 38. Den Patronenarbeitern ist strenge untersagt, Justierungen auf ihren Maschinen selbst vorzunehmen, an denselben zu hämmern oder zu schlagen.

Justierungen dürfen nur durch den damit beauftragten Meister ausgeführt werden.

Das Auswechseln der Hülsen, wenn die Patronenmaschine auf andere Patronendurchmesser eingestellt werden soll, darf ebenfalls nur von dem betreffenden Meister vorgenommen und die Patronenmaschine erst dann von dem Arbeiter benutzt werden, nachdem sich der Meister persönlich von dem ordnungsmäßigen Gang überzeugt hat.

Collodiumwolle, Trocknen.

§ 39. Es ist darauf zu achten, daß ein Verstäuben der Collodiumwolle in den Trockenhäusern möglichst vermieden wird.

Jedenfalls ist Sorge zu tragen, daß der entwickelte Staub von den Wandungen und Hordengestellen durch Abwischen mit feuchten Schwämmen oder Tüchern gründlich entfernt wird.

Die Darrhorden dürfen auf ihren Unterlagen nicht geschoben werden.

Ueberhaupt ist jede Reibung bei trockener Collodiumwolle zu vermeiden.

C. Ausführungs- und Strafbestimmungen.

§ 40. Für die in Gemäßheit vorstehender Bestimmungen zu treffenden Aenderungen wird den Betriebsunternehmern eine Frist von 6 Monaten vom Tage der offiziellen Bekanntmachung durch den Reichsanzeiger gewährt.

Wenn es sich herausstellen sollte, daß die in den §§ 1—39 gegebenen Vorschriften in einzelnen Fällen ohne erhebliche Schwierigkeiten und unzuträgliche Kosten nicht ausgeführt werden können, so sollen etwaige Abweichungen der Genehmigung des Genossenschaftsvorstandes auf Antrag des Betriebsunternehmers und nach Anhörung des Beauftragten unterliegen.

Die Arbeitgeber sind verpflichtet, die Ausführung der Vorschriften für die Arbeitnehmer zu ermöglichen und für die Erfüllung derselben Sorge zu tragen.

§ 41. Genossenschaftsmitgieder, welche den Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln, können durch den Genossenschaftsvorstand in eine höhere Gefahrenklasse eingeschätzt, oder falls sich dieselben bereits in der höchsten Gefahrenklasse befinden, mit Zuschlägen bis zum doppelten Betrage ihrer Beiträge belegt werden. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 1 und § 80 des U. V. G.)

§ 42. Versicherte Personen, welche den Unfallverhütungsvorschriften zuwiderhandeln, oder welche die angebrachten Schutzvorrichtungen nicht benutzen, mißbrauchen oder beschädigen, verfallen in eine Geldstrafe bis zu 6 M., welche der betreffenden Krankenkasse zufällt. Die Festsetzung der hiernach ev. zu verhängenden Geldstrafen erfolgt durch den Vorstand der Betriebs-(Fabrik-)Krankenkasse, oder wenn solche für den Betrieb nicht errichtet ist, durch die Ortsbehörde. Die betreffenden Beiträge fließen in die Krankenkasse, welcher der zu ihrer Zahlung Verpflichtete zur Zeit der Zuwiderhandlung angehörte. (§ 78 Abs. 1 Ziffer 2 und § 80 des U. V. G.)

Genehmigt durch das Reichsversicherungsamt am 18. Sept. 1891.

1) **O. Guttmann**, *Dingler* 250. *Bd.* 235.
2) *Arch. d. preufs. Art.-Ing.-Offiziere* 2. *Bd.* 3. *H.*
3) *D. R. P.* 12 893, *Dingler* 241. *Bd.* 24.
4) *D. R. P.* 12 981, *daselbst.*
5) *D. R. P.* 11 246, *daselbst.*
6*a*) *Hygiene-Ausstellung in Berlin* 1883, *Katalog der Güttler'schen Kollektiv-Ausstellung Gruppe* 32 *No.* 685.
6*b*) **Brandt**, *D. Viertelj. f. öffentl. Gesdhtspfl.* (1892) 24. *Bd.* 438.
6*c*) **Wendschuh**, *Amtl. Jahresbericht der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* (1884) 243.
7) **Passburg**, *D. R. P.* 56 360.
8) **Wagner's** *Jahresber.* 8. *Bd.* 272.
9) *Daselbst* 11. *Bd.* 313.
10) **Dingler** 180. *Bd.* 286.
11) **Roth**, *D. R. P.* 39 511.
12) **Löwe**, *D. R. P.* 43 866.
13) **Rost**, *Med. u. chir. Rdsch.* (1890) 317.
14) **M. Röhl**, *Ueber akute und chronische Intoxikationen durch Nitrokörper der Benzolreihe, Diss. Hagen i. Westf.* 1890; *vergl. auch* **Eulenburg**, *Real.-Enc.* 22. *Bd.* 82.
15*a*) **Westphalit**, *Amtl. Jahresbericht der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* 1892.
15*b*) *D. R. P.* 66 156; **Wagner-Fischer**, *Jahresber. d. chem. Technologie* (1893) 430.
15*c*) **Wagner-Fischer**, *Jahresber. d. chem. Technologie* (1893) 432.
15*d*) *Daselbst* (1893) 439; *Ber. d. österr. chem. Gesellsch.* (1893) 164.
16) **Dingler** 108. *Bd.* 23.
17) **Beckmann**, *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.* (1886) 993.
18) **de Bruyn**, *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.* (1886) 1370.
19) *Amtl. Jahresber. der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* (1879) 212.
20) *Daselbst* (1878) 271.
21) *Daselbst* (1892) 337.
22) *Chem.-Ztg.* (1892) 2. *Bd.* 1148.
23) *Amtl. Jahresbericht der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* (1890) 260, (1891) 297.
24) **Guttmann**, *Dingler* 284. *Bd.* 80, 162.
25*a*) *Chem.-Ztg.* (1892) 2. *Bd.* 1148; *vergl. dies. Werk: Allgem. Gewerbehyg.* 88 *ff.*
25*b*) *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1893) 117. — **Wagner-Fischer**, *Jahresber. d. chem. Technologie* 1893) 428.
26) *Rhein.-westf. Aktiengesellsch. D. R. P.* 54 077.
27) *Sudenburger Maschinenfabrik D. R. P.* 58 381.
28*a*) **Selwig-Lange**, *D. R. P.* 64 447.
28*b*) *D. R. P.* 65 399; **Wagner-Fischer**, *Jahresber. d. chem. Technologie* (1893) 427.
28*c*) *D. R. P.* 65 540; *daselbst* (1893) 428.
29) **Guttmann**, *Dingler's polyt. Journ.* 284. *Bd.* 80—162.
30) **Guttmann**, *Dingler's polyt. Journ.* 284. *Bd.* 80—162, *sowie* **O. Guttmann**, *Die Industrie der Sprengstoffe, Braunschweig* 1895.
31*a*) *Chem.-Ztg.* (1892) 352.
31*b*) **Wagner**, *Jahresber.* (1876) 481.
32) *Amtl. Jahresbericht der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* (1891, 1892), *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* (1891) 1265.
33*a*) **Scheiding**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1890) *No.* 20.

33b) *Vergl. in dies. Handb.* 8. *Bd.* 28 *f.*, 164, 182 *f.*
33c) *D. R. P.* 69 897. — **Wagner-Fischer**, *Jahresber. d. chem. Technologie* (1893) 523.
34a) **V. Adler**, *D. R. P.* 79 562.
35) *Vergl.* **Schroeder** *u.* **Strafsmann**, *Viertelj. f. ger. Med.* 3. *F.* 1. *Suppl.* 2. *Bd.* (1891).

11. Chrompräparate.

Gewinnung. Der Ausgangspunkt für die meisten Chrompräparate ist das am leichtesten herzustellende Kaliumbichromat $Cr_2O_7K_2$; in neuerer Zeit wird auch noch das Natriumbichromat für den gleichen Zweck verwendet. Zur Herstellung des Kalium- oder Natriumbichromats wird der fein gepochte und gemahlene Chromeisenstein mit Kalk und Potasche bez. Soda gemischt und die getrocknete Mischung im Flammofen bei starker Rotglut dem oxydierenden Einflusse der Luft ausgesetzt, wobei man die Oberfläche der Masse beständig durch Umrühren erneuert. Nach Beendigung des Röstens wird die erkaltende Masse mit möglichst wenig siedendem Wasser ausgelaugt; der in der Lösung als Kaliumchromat vorhandene Kalk wird durch Potasche als kohlensaurer Kalk ausgefällt. Die gelbe, neutrales Chromat enthaltende Lösung wird schließlich mit einer hinreichenden Menge Säure, gewöhnlich Schwefelsäure, versetzt und hierdurch das neutrale Chromat in Bichromat übergeführt, welches letztere sich dann in schönen Krystallen aus der Lauge abscheidet. Die Mutterlaugen lassen sich in verschiedener Weise verwerten; man benutzt sie entweder zur Darstellung unlöslicher chromsaurer Salze oder dampft sie ein und verwendet den Rückstand beim Aufschließen des Chromeisensteines. Aus alkalischen Mutterlaugen läßt sich durch Kochen mit Schwefel Chromhydroxyd darstellen.

Die Auslaugerückstände, welche neben dem Kalk noch Chromoxyd, auch Chromat enthalten, müssen so aufbewahrt werden, daß die daraus ausgelaugten, löslichen Salze keinen Anlaß zu Verunreinigungen der Wasserläufe bilden.

William J. A. Donald[1a] hat den zweckmäßigen Vorschlag gemacht, die Rückstände zum Zwecke der Wiedergewinnung des darin enthaltenen Chromoxydes zu trocknen und zu glühen und bei der Schmelze von neuem zuzusetzen.

Um den unverwertbaren Rückstand bei der Darstellung von Bichromat, welcher sich durch den Zusatz von Kalk bei dem Aufschließen der Erze ergiebt, zu verwerten, empfehlen die Deutschen Solvay-Werke Eisenoxyd und Alkalikarbonat. Der Rückstand, welcher nach dem Auslaugen des löslichen Chromats verbleibt und aus Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat und dem unzersetzten Erzrest besteht, soll durch Rösten mit einem geringen Alkaliüberschuß in unlösliches Eisenoxyd, welches von neuem verwendet werden kann, und in lösliche Verbindungen übergeführt werden, welche in die Chromatlauge gehen und in bekannter Weise von diesen getrennt werden.

Das Kaliumbichromat dient zur Darstellung der meisten übrigen Chrompräparate, als Beize für die Türkischrotfärberei, zur Bildung vieler Chromfarben auf der Faser, in der Zeugdruckerei zur lokalen Zerstörung mancher Farbstoffe, dem sog. Enlevagedruck, zum Schwarzfärben von Wolle in Verbindung mit Fernambukholz, in der Photographie beim Kohle- oder Pigmentprozeß, zur Herstellung der Hektographenmasse, zur Unlöslichmachung des Leimes bei der Fabrikation wasserdichter Zeuge, zur Bereitung von chromgarem Leder. Ferner findet es zum Bleichen der Fette, zur Reinigung der Essigsäure aus

Holzessig, zum Beizen von Metallen, zum Aetzen von Kupfer auf nicht angreifbarem Untergrunde, von Eisen und Stahl, zum Färben des Holzes in der Tischlerei, als Oxydationsmittel in der Teerfarbenindustrie, bei schwedischen Zündhölzern, bei Tauchbatterien u. s. w. Verwendung.

Von den übrigen Chromverbindungen sollen noch das Chromoxyd (Cr_2O_3) genannt werden, das in der Porzellanmalerei und als Anstreichfarbe benutzt wird, sowie das Chromoxydhydrat $Cr_2(OH)_6$, das in verschiedenen Nuancen im Handel vorkommt und je nach seiner Darstellung eine etwas abweichende Zusammensetzung zeigt. Es wird unter den Namen Pannetier's Grün, Guignet's Grün, Mittler's Grün oder Smaragdgrün benutzt. Weitere grüne Farben entstehen durch Behandlung von Kaliumbichromat mit phosphorsauren Salzen und Weinsteinsäure, so Matthieu-Plessy's Grün, Arnaudon's Grün, Schitzer's Grün, Kaisergrün und Chromatgrün.

Von den Chromoxydsalzen sind noch zu erwähnen: das Chromchlorid Cr_2Cl_6, das in der Zeugdruckerei als Seegrün benutzt wird, das Fluorchrom Cr_2Fl_6, das als Mordant in der Färberei benutzt wird, das Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3$ und der Chromalaum $Cr_2(SO_4)_3 + Ka_2SO_4 + 24\,H_2O$, die ebenfalls in der Färberei und neuerdings in der Gerberei Verwendung gefunden haben.

Von den chromsauren Salzen sind als technische Präparate wichtig: die chromsauren Bleiverbindungen, die wir bei dem Artikel Blei besprechen werden und der chromsaure Baryt, der als gelbes Ultramarin in der Papierfabrikation, sowie als Anstrichfarbe verwendet wird. Zink- und Eisenchromat werden in der Textilindustrie nur noch sehr wenig verwendet. Die freie Chromsäure Cr_2O_5 wird in der organischen Chemie sehr häufig als Oxydationsmittel, namentlich der aromatischen Kohlenwasserstoffe, benutzt.

Die schädlichen Einwirkungen der Fabrikation auf die Arbeiter werden einesteils verursacht durch die Entwickelung des Staubes [1b] beim Mahlen und Zerkleinern des Chromeisensteines, beim Umrühren und Umkrücken der Schmelze und beim Verpacken des fertigen Produktes, und anderenteils durch die Laugen, welche durch Spritzen und Verschütten die Kleider benetzen, und bei direkter Berührung die Hände verwunden.

Die akuten Vergiftungen durch Einnehmen von chromsauren Salzen kommen sehr selten vor. Das neutrale gelbe, chromsaure Kali ist weit weniger giftig und wirkt nicht ätzend [2] wie das saure Salz. Noch weit weniger giftig [3] als die neutralen chromsauren Salze sind die Chromoxydverbindungen.

Viron [8] fand bei Warmblütern Chromsulfat und Chromchlorür etwa 10mal weniger giftig als Kaliumdichromat, Chromoxydhydrat (Guignet's Chromgrün) dagegen völlig ungiftig, während Chromchlorid vom Magen aus nur bei langer Darreichung giftig wirkten.

Eine Reduktion von Chromaten bei Vergiftungen mit diesen zu Chromoxydverbindungen wird von Pander [3] bestritten, während Dumontier [9] eine Reduktion gefunden haben will. Falk [10] beobachtet eine grüne Verfärbung des Erbrochenen und hält die Reduktion der Chromate ebenfalls für wahrscheinlich.

Dagegen kommen bei Fabrikarbeitern, welche sich dem Staube chromsaurer Salze aussetzen oder mit konzentrierten Lösungen derselben in Berührung kommen, öfter chronische Chromvergiftungen vor. Die mit der Erzeugung des roten Chromsalzes Beschäftigten er-

kranken an einer besonderen Form von Rhinitis, die mit Perforation des knorpeligen Teiles der Nasenscheidewand endet und bis an die obere Grenze desselben reicht, ohne daß der Geruchssinn dabei verloren geht. Tabakschnupfer sollen von dieser Krankheit verschont werden[4].

Ausserdem bilden sich bei den betreffenden Arbeitern nicht selten an Händen und Füssen, besonders an den Seitenteilen der Finger und Zehen tiefgehende und schwer heilende Geschwüre, wie auch pustulöse, in Verschwärung übergehende Eruptionen, namentlich an den Armen, Genitalien und der Innenseite der Schenkel. Bei längerer Beschäftigung verlieren die Leute an Kräften, magern ab, leiden an Kopfschmerzen und entzündlichen Affektionen der Bronchialschleimhaut mit Atembeschwerden, zuweilen auch an Geschwüren im Schlunde, die den syphilitischen nicht unähnlich sind.

Bei einzelnen Individuen zeigen sich roseola-ähnliche Ausschläge an der Stirn oder an anderen Körperteilen.

Es ist noch unentschieden, ob die perforierende Wirkung auf die Nasenschleimhaut dem Chromeisenstaube oder den Chromaten zugeschrieben werden soll. Delpech und Hillaret[4] beobachteten sie auch bei solchen Arbeitern, die nur mit Chromeisenstaub in Berührung kamen; weit häufiger scheint sie jedoch bei den mit dem Auslaugen der Schmelze und dem Staube der Chromate Beschäftigten vorzukommen.

Als Ursachen dieser chronischen Vergiftungen ist erstens die Staubentwickelung[1b] und zweitens die direkte Berührung mit den Bichromatlaugen anzusehen. Zur Verhütung der schädlichen Staubwirkung muß die Zerkleinerung und das Mischen der Rohmaterialien in Apparaten vorgenommen werden, die den Staub auf das kleinste Maß beschränken, z. B. in Kugelmühlen, die von einem dicht schließenden Mantel umgeben sind. Die bei den Oefen mit Umrühren des Schmelzgutes beschäftigten Arbeiter müssen entweder Respiratoren tragen oder durch Anbringung einer Fangvorrichtung vor den Arbeitslöchern, wie Hörmann[5] empfiehlt, vor dem sich bildenden Staube geschützt werden. Die Berührung der Lauge mit den Händen kann durch Tragen von Kautschukhandschuhen leicht vermieden, durch Tragen von hohen Stiefeln können die Füsse geschützt werden.

Nach C. Häussermann[6] gelingt es leicht, die Geschwürsbildungen an den Händen u. s. w. zu vermeiden, wenn dafür gesorgt wird, daß alle Arbeiter, an welchen eine zufällige Hautabschürfung oder sonstige Verletzung bemerkbar ist, solange vom Chrombetriebe ausgeschlossen bleiben, bis die Wunden vollkommen geheilt bez. vernarbt sind. Die unverletzte Epidermis ist gegen Chromatlauge nur wenig empfindlich; dagegen tritt an freiliegenden Stellen des Bindegewebes eine Aetzwirkung ein, die zu einem nur langsam heilenden Geschwüre führt. Außerdem empfiehlt sich das Einreiben der Hände mit Vaseline oder anderen, einen schützenden Ueberzug gewährenden Substanzen (z. B. Lanolin).

Die übrigen bekannten Schutzmaßregeln[7]: Verbot des Einnehmens von Speisen in den Fabrikräumen, geeignete Wasch- und Badevorrichtungen zu unentgeltlicher Benutzung der Arbeiter, vor allem aber der Hinweis auf Sauberkeit und Vorsicht bei der Arbeit dürften neben den vorerwähnten Schutzmaßregeln die Zahl der Vergiftungen verringern.

Die englische Parlamentskommission[1 2] hat folgende Spezialvorschriften in Vorschlag gebracht:

1) Jeder offene Behälter mit gefährlicher Flüssigkeit soll so aufgestellt werden, daß sein Rand mindestens 3 Fuß (91,4 cm) über dem umgebenden Fußboden liegt. Diejenigen Behälter, welche gegenwärtig in den (englischen) Fabriken vorhanden sind und bei welchen die Aufstellungsart den bezeichneten Abstand von 3 Fuß nicht erreicht, und alle Behälter, bei welchen ein Fabrikinspektor überzeugt werden kann, daß eine 3 Fuß hohe Aufstellung unausführbar ist, müssen mit einem volle Sicherheit bietenden Geländer umgeben werden.

2) Um die Behälter soll ein freier Raum vorhanden sein; und wo zwei Behälter dicht zusammenliegen, soll eine Barrière gezogen werden, um das Zwischendurchgehen zu verhindern.

3) Ueber offene Behälter mit gefährlichen Flüssigkeiten dürfen zum Zwecke des Herübergehens nur solche Bretter gelegt werden, welche beiderseits mit Geländern versehen sind.

4) An allen Orten, an welchen ätzender Staub oder schädliche Dämpfe auftreten, sollen Respiratoren getragen werden, welche Nase und Mund wirksam schützen. Dieselben sind durch die Fabrik anzuschaffen.

5) Alle gefährlichen Orte sollen genügend erleuchtet werden.

6) Da in Chromfabriken der Staub die hauptsächlichste Ursache der Beschädigungen der Arbeiter ist, so sollen alle irgend zulässigen Mittel angewendet werden, um die Bildung von Staub einzuschränken.

7) Die Arbeiter, welche Bichromatkrystalle mit den Händen zu berühren haben, sollen dazu wasserdichte Handschuhe tragen.

8) Die Fabrik hat für genügende Wascheinrichtung mit kaltem und warmem Wasser, Seife, Nagelbürste und Handtüchern zu sorgen.

9) In allen Fällen, in welchen die Mitwirkung der Arbeiter erforderlich ist, um die bevorstehenden Vorschriften zu erfüllen und in welchen die Arbeiter es an Mitwirkung fehlen lassen, sollen sie dafür zur Verantwortung gezogen werden, gemäß dem Factory and Workshop Act, 1891, Section 9, welche lautet: „Wenn irgend ein Arbeiter, welcher verpflichtet ist, irgendwelche, diesem Gesetz gemäß für eine Arbeitsstelle erlassene, spezielle Vorschriften zu beobachten, gegen diese Vorschriften handelt oder irgend eine derselben nicht erfüllt, so unterliegt er im abgekürzten Verfahren einer Strafe bis zu 2 Pfund Sterling."

Als prophylaktisches Mittel gegen die Einwirkung des chromhaltigen Staubes empfiehlt die englische Parlamentskommission[1 2] das Tragen von Schwämmen oder Respiratoren, die mit einem löslichen Wismutsalz getränkt oder dasselbe als absorbierende Schicht enthalten. Noch zweckmäßiger empfiehlt sich nach unseren Versuchen statt des löslichen Wismutsalzes, das zu teuer ist, eine Lösung von unterschwefligsaurem Zink oder Kalk, die neutrale und saure Chromate zu Chromoxydverbindungen reduziert, welche letztere bedeutend weniger giftig wirken. Viron[8] empfiehlt bei Vergiftungen Natriumsulfit oder Gallussäure, die beide reduzierend wirken.

1*a*) **W. J. A. Donald**, *D.R.P.* 49 574.
1*b*) *Siehe vorlieg. Werk in dies.* 8. *Bd.* 15, 29 *f.*, 45 *f.*, 183 *f.*
2) **M. Bécourt** *et* **A. Chevallier**, *Mémoire sur les accidents qui atteignent les ouvriers qui travaillent le bichromate de potasse*, *Ann. d'hyg.* (2) 20. *Bd.* (1863) 82.
3) **Pander**, *Ueber die Wirkungen des Chroms*, *Arb. aus d. pharmakolog. Institut zu Dorpat*, 2. *Bd.* 1.
4) **Delpech** *u.* **Hillaret**, *Ann. de hyg.*, *Publ.* 1876, *Sér.* 12.
5) **Hörmann**, *Eulenberg's Hdb. d. öffentl. Gesundheitswesens*, *Berlin* 1881, 1. *Bd.* 529.
6) **C. Häussermann**, *Wagner-Fischer's Jahresb. d. chem. Technolog.* (1893) 466; *Dingler* 288. *Bd.* 93, 111.

7) *Vgl. vorlieg. Werk in dies.* 8. *Bd.* 44 *f.*, 215 *f.*
8) Viron, *Contribution a l'étude physiol. et toxicol. de quelques preparations chromées, Paris* 1885.
9) Dumontier, *Troy med.* (1882) 33.
10) *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med.* (1885) 42. *Bd.* 281.
11) *Deutsche Solvay-Werke D. R. P.* 82 624.
12) K. Jurisch, *Ueber die Gefahren f. die Arbeiter in den chem. Fabriken* 61 (1895).

12. Alaun und andere Aluminiumverbindungen.

Unter Alaunen versteht man Doppelsalze von der Formel $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, in denen Kalium durch Natrium oder Ammonium, Thonerde durch Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd und auch die Schwefelsäure durch Chromsäure oder Mangansäure ersetzt werden kann. Technische Wichtigkeit haben der Kali- und der Ammoniakalaun, weniger Bedeutung der Natron- und der Chromalaun.

Die Darstellung des Alauns geschieht 1) aus Alaunerzen, welche alle zur Alaunbildung nötigen Substanzen enthalten, wie z. B. den Alaunstein oder Alunit. Der Alaunstein ist wasserfreier Alaun verbunden mit Thonerdehydrat und als solcher unlöslich in Wasser. Beim schwachen Brennen wird das Thonerdehydrat unter Wasserverlust zersetzt und bleibt bei der Behandlung mit Wasser als unlösliches Pulver zurück, während Alaun in Lösung geht und aus dieser durch Krystallisation gewonnen wird. Alaun wird 2) dargestellt aus Alaunschiefer, der nur die Elemente der schwefelsauren Thonerde enthält und welchem Alkalisalze zugesetzt werden müssen, um Alaun zu erhalten. Da die schwefelsaure Thonerde meistens noch nicht fertig in dem Alaunschiefer vorkommt, so sucht man durch Verwitterung oder Rösten die Bildung derselben zu beschleunigen. Nach dem Rösten oder Verwittern wird das Material ausgelaugt, die Lauge eingedampft und dann durch Hinzufügen von Kalium- oder Ammoniumsulfat, je nachdem man Kalium- oder Ammoniumalaun darstellen will, der Alaun ausgefällt.

Die dritte Art der Alaungewinnung beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf thonhaltige Materialien, wobei sich auch schwefelsaure Thonerde bildet, die nach dem Ausbringen in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, in Alaun übergeführt wird.

Für die Arbeiter finden keine besonders gesundheitsschädigenden Einwirkungen bei der Alaunindustrie statt. Das schädlichste Moment ist der Röstprozeß, bei welchem sich die Luft stark mit schwefliger Säure schwängert[1a], die nachteilig auf den Pflanzenwuchs der Umgebung einwirken kann und gleichzeitig einen widerlichen Geruch verbreitet. Nach Eulenberg[1b] hat man versucht die Rösthallen mit Erdwällen, namentlich nach der herrschenden Windrichtung hin, zu umgeben und über diese Bretter zu legen, auf welchen Reisigbündel, die mit ausgelaugtem Erze bestreut sind, lagern. Dadurch soll eine teilweise Bindung der schwefligen Säure erreicht, der unangenehme Geruch jedoch nicht entfernt werden.

Nach C. Thiel[2] dürfen eiserne Hohlwalzen, die einer, wenn auch nur schwachen Erwärmung ausgesetzt sind, nicht mit Kalialaun ausgegossen werden, weil letzterer sich, wie A. Naumann[3] nachgewiesen hat, beim Erhitzen auf 78—100° C. in zwei Verbindungen spaltet, deren wasserreichere Explosionsfähigkeit besitzt. Diese Eigenschaft des Alauns führte zur Zertrümmerung einer gußeisernen Hohlwalze von 1,27 m Länge, 115 mm äußeren Durchmesser und 7,5 mm Wandstärke; die Explosion verursachte den Tod eines Menschen.

Konzentrierter Alaun (Aluminiumsulfat, schwefelsaure Thonerde) wird in der neuesten Zeit immer mehr an Stelle des Alauns verwendet. Man erhält ihn durch Einwirkungen von Schwefelsäure auf Thon oder auf die aus Bauxit oder Kryolith gewonnene Thonerde. Geschieht die Herstellung aus Thon, so wird derselbe vorher geglüht, pulverisiert und gesiebt. Hierbei sind Vorrichtungen anzubringen, welche die Staubentwickelung möglichst verhindern.

Aluminiumchlorid Al_2Cl_6 wird durch Auflösung von Thonerde in Salzsäure gewonnen und als Flüssigkeit in den Handel gebracht. Wegen seiner Eigenschaft, sich beim Erhitzen in Salzsäure und Thonerde zu spalten, wird derselbe zum Karbonisieren der Wolle, Tuche und Lumpen, d. h. zum Zerstören vegetabilischer Fasern in der Textilindustrie verwendet.

Aluminiumacetat $(C_2H_3O)_6Al_2$, durch Wechselzersetzung von Bleiacetat und Aluminiumsulfat hergestellt, wobei Bleisulfat als Nebenprodukt entsteht. Wird in der Färberei als Beize und zur Herstellung der wasserdichten Gewebe benutzt. Bei seiner Verwendung ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß ein kleiner Ueberschuß von Aluminiumsulfat zur Fällung verwendet wird, weil sonst die Flüssigkeit noch unzersetztes Bleiacetat enthalten kann. Alaun und Aluminiumacetat finden in der Medizin als Adstringentia und Desinficientia Verwendung.

1*a*) *Siehe in dies. Hdbch.* 8. *Bd.: Allgem. Gewerbehyg.* 182 *f.*
1*b*) **Eulenberg**, *Handb. des öffentl. Gesundheitsw.* 1. *Bd.* 68.
2) **C. Thiel**, *Mitteil. d. Grofsh. Hess. Prüfungsstat. f. d. Gewerbe, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 35. *Bd.* 250.
3) **A. Naumann**, *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch* (1877) 456.

13. Fabrikation der künstlichen Dünger (Superphosphate und Thomasschlacke).

Bei der Fabrikation der künstlichen Dünger kommen Schädigungen der Gesundheit hauptsächlich bei der Superphosphatfabrikation und dann beim Vermahlen der Thomasschlacke vor.

Superphosphate.

Zur Herstellung des Superphosphats bedient man sich entweder der natürlich vorkommenden Phosphorite oder des phosphatischen Guanos, der Koproliten, der Knochenkohle und des Knochenmehles. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird das in diesen Materialien enthaltene Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ in Monocalciumphosphat $Ca(H_2PO_4)_2$, in freie Phosphorsäure und Calciumsulfat zerlegt. Die Rohmaterialien müssen vorher gut pulverisiert sein, und es müssen daher beim Mahlen geeignete Schutzmittel zur Staubverhütung angebracht werden [1a].

Bei der unter starker Erhitzung verlaufenden Mischung der pulverisierten Materialien mit Schwefelsäure entwickeln sich Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, schweflige Säure und auch Schwefelwasserstoff.

Der Aufschließungsprozeß geschieht entweder durch Handarbeit in Bleigefäßen und gemauerten Gruben oder durch maschinellen Betrieb, und in letzterem Falle bald kontinuierlich in einem geneigt liegenden Cylinder, in welchem sich eine mit Armen besetzte Welle dreht, bald

periodisch in Behältern, in welchen eine vertikale, mit pflugartigen Eisenstücken besetzte Welle bei jeder Drehung die Mischung bewirkt.

Ein uns besonders zweckmäßig erscheinender Mischapparat ist von Werner und Pfleiderer[1b] empfohlen worden.

Die Maschine ist ganz aus Eisen und Stahl gebaut. In den auf 2 Sandsteinquadern oder Betonklötzen montierten Trog bewirkt eine sich um ihre Achse drehende Schaufel die Vermengung der aufgegebenen Materialien. Der Trog ist oben durch einen, innen mit Blei ausgelegten Holzdeckel geschlossen, sodaß die sich beim Aufschließen entwickelnden Säuredämpfe nur durch ein in den Deckel eingelassenes Dunstrohr entweichen können. Letzteres kann entweder in den Fabrikschornstein oder direkt ins Freie geleitet werden. Bei mangelndem Zug schaltet man in das Rohr einen Ventilator ein, welcher die Dämpfe aus der Maschine aufsaugt und durch das Rohr ins Freie pufft[1c].

Auf der chemischen Fabrik Hermania[2] zu Schönebeck sind ferner zur Abführung der sich entwickelnden Gase und Dämpfe folgende Vorkehrungen getroffen, die in der beigefügten Skizze veranschaulicht sind (s. Fig. 18).

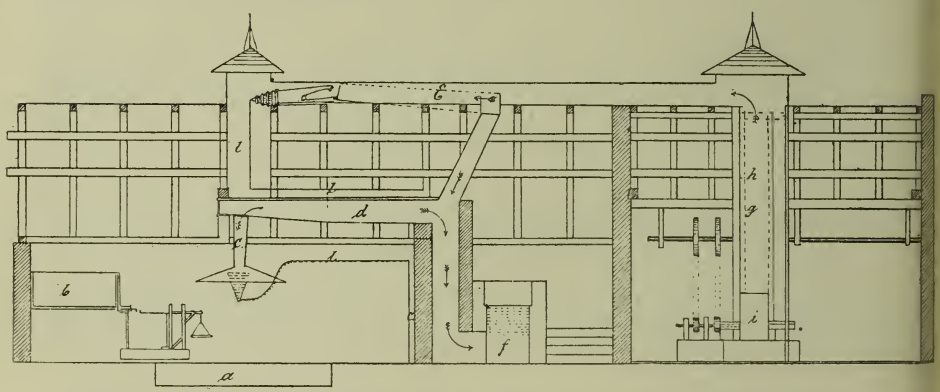


Fig. 18. Vorrichtung zur Abführung von Staub, Gasen und Dämpfen auf der Düngerfabrik Hermania. *Ueber die Bedeutung der Buchstaben siehe den Text.*

Es bedeutet *a* die Mischpfannen, in die aus *b* die abgewogene Menge Schwefelsäure zuläuft. Die sich entwickelnden Gase und Dämpfe werden mittels eines Körting'schen Dampfstrahl-Ventilators, der seinen Dampf durch die Dampfleitung *l* empfängt, in die Kanäle *d* geleitet, welche sie nach der Feuerung *f*, die ausschließlich zur Verbrennung derselben dient, führen; die Feuerung steht mit dem 53,35 m hohen Fabrikschornstein in Verbindung. Von dem dicht eingeschlossenen Schüttelsieb *g*, dem Desintegrator *i* und dem Elevator *h* werden der entwickelte Staub und die Dämpfe ebenfalls durch einen gleichen Ventilator in die oben bezeichnete Feuerung geleitet. Die Gesamteinrichtung erscheint für alle ähnlichen Anlagen, die Staub, Gas und Dämpfe entwickeln, sehr empfehlenswert.

Um das beim Aufschließen fluorhaltiger Phosphate auftretende Fluorsilicium zu beseitigen und zu verwenden, leitet man in den

Werken der Silesia[3a] die entweichenden Dämpfe in eine Vorlage, in welcher sie sich verdichten und durch Wasser in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure umgesetzt werden.

In Superphosphat- und Kunstdüngerfabriken, wo nicht für genügende Ableitung der entstehenden Dämpfe gesorgt ist, sollen die Arbeiter häufig an Magen- und Darmkatarrhen erkranken, auch ist öfter Blutauswurf bei den Leuten beobachtet worden.

Beim Zusammenmischen des stark sauren Superphosphates mit Salpeter zur Herstellung von Düngermischungen kann Salpetersäure und salpetrige Säure frei werden, wobei Vergiftungsfälle beobachtet worden sind.

Thomasschlacken.

Ein seit etwa 10 Jahren sehr häufig verwendetes Düngmittel sind die gemahlenen Thomasschlacken, welche sich bei der Entphosphorung des Eisens[9] als Nebenprodukte ergeben. Der beim Mahlen derselben entwickelte Staub hat besonders schädliche Wirkungen auf die Atmungsorgane[3b]. Olive[4] teilt mit, daß zu Nantes in einer Fabrik, die hauptsächlich Thomasschlackemehl fabrizierte, in kurzer Zeit 13 Fälle schwerer Pneumonie eintraten. Der Staub, den die Arbeiter beim Mahlen einatmen, besteht aus Phosphaten von Kalk, Eisen und Magnesia, sowie aus Aetzkalk und Eisenoxyd. Olive wagt nicht bestimmt zu behaupten, daß das Auftreten der Krankheit in ursächlichem Zusammenhange mit der Arbeit steht; doch scheint er dieser Auffassung zuzuneigen, umsomehr als er erfuhr, daß in einem ähnlichen Etablissement in Middlesborough bei den Arbeitern ebenfalls pneumonische Affektionen auftreten. Auch in deutschen Thomasschlackenmühlen sind nach den Berichten der Fabrikinspektoren[5] Fälle von Lungenkatarrhen und Lungenentzündungen mit tödlichem Ausgange beobachtet worden.

Nach Anbringung von geeigneten Vorrichtungen zur Staubverhütung durch Verwendung von Kugelmühlen an Stelle der früher gebräuchlichen gewöhnlichen Mahlgänge soll die Zahl der infolge des Einatmens des Staubes Gestorbenen in der erwähnten Fabrik von 9 auf 4 zurückgegangen, die Zahl der Krankentage um ein Drittel geringer geworden sein. In einer anderen Fabrik mit 90—100 Arbeitern betrug die Zahl der an Bronchitis Erkrankten 24 mit 208 Unterstützungstagen; es wurden 3 Todesfälle verzeichnet.

Als bestes Staubverhütungsmittel beim Mahlen sind die schon S. 704 erwähnten Kugelmühlen[10] zu empfehlen.

Die Kugelmühle von J. Weiß[6] besteht aus mehreren ineinander liegenden Trommeln, von denen die beiden inneren mit Kugeln versehen sind und als Mahltrommeln dienen. An den Stirnwänden dieser letzteren sind Abweiser angebracht. Die staubfreie Speisung der Mühle wird von einer allseitig abgeschlossenen, mit der Mühle fest verbundenen Vorkammer aus durch eine Oeffnung bewirkt. Die staubfreie Entleerung in den Sammelkasten geschieht durch eine Anzahl in dem Mantel befindlicher Schlitze, der Mantel umschließt die Siebtrommel staubdicht. Eine etwas abweichende Konstruktion, die das Absieben von verschiedenen Korngrößen ermöglichen soll, wird von Sachsenberg[7] beschrieben.

Bei anderen angewendeten Mahlvorrichtungen muß durch einen Exhaustor oder die Staubsammler von Prinz und Kreiß[8] Staub möglichst abgesaugt werden. Beim Verpacken in Säcke oder

Fässer sollten ähnliche Staubverhütungsvorrichtungen angewendet werden, wie sie beim Verpacken von Bleiweiß, Mennige etc. (s. u.) vorgeschlagen wurden, und ferner auf öftere Reinigung der Lokale gesehen werden.

1a) *Vergl. dies. Hdbch.* 8. *Bd.* 15, 29 *f.*, 183 *f.*
1b) *Chemiker-Ztg.* (1892) 675.
1c) *Vergl. vorlieg. Werk* 8. *Bd. Allgem. Gewerbehyg.* 190 *ff.*
2) *Amtl. Bericht der mit der Beaufsichtigung der Fabriken betrauten Beamten* (1879) 108.
3a) *Silesia, D. R. P.* 53045, 55153.
3b) *Vergl. vorlieg. Werk* 8. *Bd. Allgem. Gewerbehyg.* 15.
4) **Uffelmann,** 6. *Jahresber. über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Hygiene* (1888) 290.
5) *Amtl. Bericht der mit der Beaufsichtigung der Fabriken betrauten Beamten* (1887) 191, (1889) 236, (1892) 195.
6) **Weifs,** *D. R. P.* 49750.
7) **Sachsenberg,** *D. R. P.* 51032.
8) *Staubsammler von Prinz-Kreifs, Amtl. Bericht der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* (1892).
9) *Vergl. dies. Hdbch.* 8. *Bd.* 472.
10) *Vergl. dies. Hdbch.* 8. *Bd.* 211 *Fig.* 25.

14. Ultramarin.

Zur Herstellung von Ultramarin glüht man a) Mischungen von Thon, Glaubersalz, Schwefel und Kohle oder b) Mischungen von Thon, Soda, Kohle und Schwefel oder gewöhnlich eine Kombination beider Mischungen. Herrscht die Mischung a) vor, so nennt man das Reaktionsprodukt Sulfat-Ultramarin, herrscht die Mischung b) vor, Soda-Ultramarin. Der Sodamischung setzt man wohl Kieselsäureanhydrid zu; hierdurch bekommt die Mischung die Fähigkeit, bedeutend mehr Schwefel zu binden. Das Reaktionsprodukt nennt man kieselsäurereiches oder schwefelreiches Ultramarin. Statt der Kohle versetzt man die Mischungen auch mit Pech oder Kolophonium.

Glüht man die Ultramarinmischung, so wirken Kohle, Kolophonium oder Schwefel reduzierend auf Natriumsulfat oder Natriumkarbonat; es entsteht zunächst ein weißes Produkt: weißes Ultramarin (Ritter), Ultramarinmutter (Knapp). Dieses weiße Produkt geht durch Oxydation in grünes und weiter in blaues Ultramarin über. In der Praxis erhält man beim Glühen der Mischung (Rohbrand) durch allmählichen Luftzutritt mindestens gleich ein grünes, bei den kieselsäurereichen Mischungen aber fast immer schon ein blaugrünes oder ganz blaues Produkt. Wenn es sich direkt um Bläuung handelt, wird im Betriebe ausschließlich das Abbrennen (Rösten) mit Schwefel angewendet.

Die möglichst fein zerkleinerten und gemahlenen Rohmaterialien werden noch durch Beutelgaze fein gesiebt. Das Brennen geschieht in Tiegeln, Kästen oder Muffeln unter möglichstem Abschluß der Luft. Einen neuen, uns sehr zweckmäßig dünkenden Retortenofen dafür schlägt Curtius[1a] vor. Dieser Ofen besteht aus einer Anzahl Retorten, einem Kühlraum und Absorptionsgefäßen, in welchen die bei der Fabrikation entstehende, nicht mit den Heizgasen gemischte schweflige Säure absorbiert wird. Die Oxydation des Ultramarins kann je nach Bedürfnis in den Retorten oder in dem besonderen Oxydationsraum vorgenommen werden. Statt in die Absorptionsgefäße geleitet zu werden, können auch die Gase in einer Bleikammer zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden.

Als schädliche Momente bei dieser Fabrikation sind zu erwähnen: erstens die Belästigung der Arbeiter durch Staub beim Mahlen und Mischen der Rohmaterialien, dann beim Sieben und Verpacken des fertigen Produktes, ferner die beim Brennen des Ultramarins entstehende schweflige Säure, die nicht allein für die Arbeiter schädlich ist, sondern auch die Luft der Umgebung verunreinigt[1b]. Nach F. Fischer's[2] Untersuchungen enthielten die aus den Tiegelöfen entweichenden Gase bis 3,3 Proz. schweflige Säure und Schwefelsäure.

Zur Ausnutzung der schwefligen Säure ließe sich vielleicht mit Erfolg das Verfahren von Hänisch und Schröder[3] anwenden. Handelt es sich nur um eine Unschädlichmachung der schwefligen Säure, so dürfte sich das von Winkler[4] angegebene Verfahren wegen seiner Einfachheit am meisten empfehlen. Die sauren Gase werden dabei mittels eines Gebläses durch drei Kammern, die mit groben Kalksteinstücken gefüllt sind und mit Wasser überrieselt werden, gesaugt. Das entstehende Waschwasser wird auf dem Schindler'schen Werk, wo das Verfahren seit Jahren angewendet wird, in die Mulde geleitet. Die Entsäuerung ist eine genügende; die austretenden Gase enthalten nur noch 0,21 Proz. Säure. Der Fluß wird ebenfalls in keiner Weise durch die Waschwasser verunreinigt. Die Anlagekosten und Unterhaltungskosten sind niedrig, nach C. Klemm's[5] Mitteilung soll sich das Verfahren bewährt haben.

Um die Belästigung der Arbeiter durch schweflige Säure zu verhindern, müssen die Ofenräume gut ventiliert werden. Zur Staubverhütung müssen die üblichen Vorrichtungen, Mahlen in geschlossenen Apparaten und Absaugen des Staubes an der Entstehungsstelle, benutzt werden. Der entstehende Staub gilt als nicht sehr schädlich, wie Arnould[6] nachgewiesen hat.

1*a*) **Curtius**, *D. R. P.* 58 779.
1*b*) *Vergl. dies. Hdbch.* S. *Bd.* 45 *f.*, 182 *f.*, 183 *f.*
2) **F. Fischer**, *Wagner's Jahresber.* (1876) 558.
3) **Hänisch** *u.* **Schröder**, *D. R. P.* 26 181 *und* 27 581, *sowie* 36 721.
4) **Winkler**, *D. R. P.* 7171, *und* **Winkler**, *Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen* (1880). — **Dingler** 239. *Bd.* 1. *H.* — *D. Industrieztg.* (1880) 172. — *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* (1880) 186. — *Chem. Centralbl.* (1880) 555.
5) **C. Klemm**, *Wagner-Fischer's Jahresber.* (1889) 486.
6) **Arnould**, *Ann. d'hyg. publ.* (1884) 404.

15. Cement.

Von den verschiedenen Cementarten 1) natürliche Cemente (durch Mahlen von Puzzolane, Traß und Santorinerde gewonnen); 2) hydraulische Kalke (dargestellt aus Gemengen von Calciumkarbonat und Thonerdesilikat, die durch Brennen hydraulische Eigenschaften annehmen), und 3) künstlich dargestellte Cemente (Portlandcemente) interessiert uns hier nur die letztere Klasse, die in größerem Maßstabe fabrikmäßig hergestellt wird.

Die Portlandcemente werden hergestellt durch Mischen von Thon und Kalk, die vor dem Brennen möglichst innig und gleichmäßig gemischt sein müssen. Auf 2 Gewichtsteile Thon nimmt man gewöhnlich 5 oder mehr Gewichtsteile Kalk.

Finden sich die Rohmaterialien in der Natur in fein zerkleinertem Zustande vor, so werden dieselben mit Wasser zu einem gleichmäßigen

Brei geknetet; aus letzterem werden Ziegel geformt, diese getrocknet und dann bei halber Weißglühhitze, bis Sinterung eintritt, gebrannt. Das Brennen geschieht in intermittierenden oder kontinuierlichen Oefen; in neuerer Zeit werden mit großem Vorteil Ringöfen oder der Dietzsche Etagenofen verwendet. Nach dem Brennen werden die Ziegel auf Quetschwalzen oder Steinbrechmaschinen vorgebrochen, und dann auf Kollermühlen oder Mahlgängen zu feinem Pulver gemahlen. Von den Mahlgängen kommt das Pulver auf ein rotierendes Sieb; das gröbere Mehl, das auf dem Siebe zurückbleibt, wird den Mehlgängen wieder zugeführt.

Der Cement wird in mit Papier ausgeschlagene Fässer oder in Säcken verpackt und versandt.

Bei der Cementfabrikation ist hauptsächlich die Staubentwickelung beim Zerkleinern, Mahlen und Verpacken das gesundheitschädigende Moment für die Arbeiter.

Der Staub des gebrannten Cementes wirkt durch seine hygroskopischen Eigenschaften stark ätzend. Infolgedessen erzeugt er leicht Bronchial- und Lungenkatarrh, ferner Darm- und Magenkatarrh, sowie Augenentzündungen. Nach einem mehrjährigen Durchschnitt aus den Krankenlisten zweier bedeutender Cementfabriken stellt sich folgendes Verhältnis der bei den Arbeitern vorgekommenen Erkrankungen heraus[1]:

Magen- und Darmkatarrh	22	Proz.
Lungen- und Kehlkopfkatarrh	20	„
Augenentzündungen	8	„
Aeußere Verletzungen	12	„
Rheumatische Leiden	11	„
Diverse Krankheiten	27	„
Summa	100	Proz.

Die Hauptstaubentwickler sind die Kollergänge, die Mahlgänge, die Elevatoren und die Siebvorrichtungen. Eine Abhilfe ist dadurch zu schaffen, daß erstens die Umkleidungen der Mühlsteine u. s. w. nicht aus Holz, sondern aus starkem Eisenblech gefertigt werden, da Holz wegen der stark hygroskopischen Eigenschaft des Cements stets stark zusammentrocknet und dadurch staubdurchlassende Fugen entstehen. Ferner muß an allen Stellen, wo Staub unvermeidlich ist, derselbe durch geeignete Exhaustoren abgesaugt und besonderen Staubfangräumen zugeführt werden[2].

1) *Jahresber. d. Preuſs. Fabrikinsp.* (1878) 148.
2) *Vergl. dies. Hdbch.* 8. *Bd.* 15, 29, 45, 183 *f.*

16. Blei und Bleiverbindungen.

Die gesundheitsschädlichen Einwirkungen des Bleies und dessen Verbindungen sind schon seit langer Zeit bekannt. Schon die arabischen Aerzte (Avicena) geben ausführliche Beschreibungen der Bleikolik; im 17. Jahrhundert lieferte Stockhausen Schilderungen, die später von Tanquerel des Planches[1] so vervollständigt wurden, daß dessen Beiträge noch heute als wichtige Quellen für die Forschung über Bleierkrankungen gelten können. Bei der mannigfachen Verwendung, die das Blei und dessen Verbindungen in der Industrie und Technik, sowie auch im alltäglichen Leben finden, werden sie so häufig wie kein anderes Metall Veranlassung zu Vergiftungen und beanspruchen deshalb ein ganz hervorragendes Interesse. Wir beginnen mit der Aufzählung der

bekannten Fälle von Bleivergiftungen, die in den Gewerben und im täglichen Leben vorkommen.

In Bleifarbefabriken (Karbonat und Oxyd), bei Anstreichern (Bleiweiß und Bleiroth), bei Arbeitern an Gas- und Wasserleitungsröhren (Kitt und Bleioxyd); bei Bleilötern, Schriftsetzern, Schriftgießern (Typen); Blei- und Zinngießern, Töpfern (Glasieren gewöhnlicher Töpferwaren und Kacheln); beim Röstprozeß bleihaltiger Mangan- und Eisenerze tritt bleihaltiger Rauch auf; bei Feilenhauern (Schlagen der Feilen auf Bleiplatten als Unterlage); bei Arbeiterinnen in Buntpapierfabriken (Ausschlagen der Papiere auf Bleiunterlage); bei Nähterinnen und Spitzenarbeiterinnen (Spitzen und Seide mit Bleipräparaten beschwert); bei Borstenarbeitern (durch Kochen mit Bleiacetat gefärbter und schlecht gewolfter Borsten und Haare); bei Emaillearbeitern, namentlich Arbeitern in Glasemaille, bei Arbeitern in Lackmöbelfabriken u. s. w.

Nach Napias[2] sind der gewerblichen Bleivergiftung ferner ausgesetzt die Anfertiger von Blechinstrumenten, dadurch, daß die Messingröhren mit Blei ausgegossen werden, welches nachher wieder ausgeschmolzen wird. Nach Smith[3] leiden die Arbeiterinnen, welche mit Bleichromat gefärbte Baumwolle verarbeiten, nach Wallenberg[4] ferner die Bernsteinarbeiter in hohem Grade an Bleiintoxikationen. Unter der letzteren Berufsklasse kommen hauptsächlich die Bernsteinklewer, d. h. diejenigen Arbeiter, welche den rohen Bernstein mit Hilfe scharfer Messer auf Bleiblöcken von der verwitterten etwa 1 cm dicken Schale befreien, in Betracht.

Außerdem ist chronische Bleivergiftung beobachtet: bei Schauspielern[5] durch häufiges Schminken mit Bleifarbe, namentlich aber infolge von Kochen oder Aufbewahren von Speisen in schlecht glasierten Töpfen (Schönbrod). Sollen doch nach Roberts[5 9] in England jährlich 50000 Fälle von Bleivergiftung vorkommen, die darauf zurückgeführt werden, daß Wein oder auch Speisen in schlecht verzinnten Bleipfannen hergestellt wird. Ferner durch Konserven in fehlerhaft verlöteten Metallbüchsen; dann durch Bier oder Wein, wenn zum Spülen verwendetes Schrot in den Flaschen zurückgeblieben war; ferner durch Getreide, das auf mit Blei ausgeflickten Mühlsteinen gemahlen wurde; durch Brot, das mittels bleihaltigem (weißgestrichenem) Holz gebacken worden war, ja sogar durch Schnupftabak (bleihaltig infolge der Verpackung mit Bleistaniol); auch beim Schlafen auf Roßhaarmatratzen (mit Blei schwarzgefärbte und schlecht gewolfte Roßhaare). Höchst merkwürdig sind Fälle, in welchen Bleivergiftung infolge langjährigen Lesens von Korrekturbogen und infolge der Gegenwart einer Bleikugel im Körper zustande gekommen sein soll.

Erkrankungen von Arbeitern[6], die mit dem Streichen der Bleiverbindungen (Glätte und Mennige) auf die Bleigerippe in einer Akkumulatorenfabrik beschäftigt waren, werden an dem zitierten Ort beschrieben.

Durch bleihaltige Faßhähne werden nach C. Engler und G. Rupp[7], Essig, Wein und Branntwein leicht bleihaltig.

Ueber die durch bleihaltige Nahrungsmittel u. s. w. verursachten Bleivergiftungen handelt ausführlich Th. Weyl im 3. Bd. 340 ff. dies. Hdbch.

Eine Reihe neuer ätiologischer Momente für das Zustandekommen von chronischem Saturnismus hat sich in den letzten Jahren ergeben. Die gewerbliche Bleivergiftung wird dabei repräsentiert durch Arbeiter in Kartonfabriken[8], welche das Bekleben mit Miniumorange gefärbter Streifen, von denen jeder 12 mg Blei enthält, besorgen müssen; durch Arbeiter[9], welche das Einhüllen präparierter mit Bleinitratlösung erwärmter Kohle (braise chimique) besorgen und den bleihaltigen Kohlenstaub einatmen; durch Jaquartweber[10], welche infolge der Reibung der die Fäden der Ketten in Spannung haltenden Bleigewichte Staub atmen, welcher 56,80 Proz. Pb. enthält; durch Telegraphenaufseher[11], welche mit Blei in doppelter Weise in Berührung kommen können, einmal mit Telegraphendrähten, die mit bleihaltigem Zink überzogen sind, dann beim Reinigen der Bleifassung der in Frankreich meist benutzten Leclanché'schen Batterien, welche durch die Salmiaklösung angegriffen wird; endlich nach Th. Weyl durch Arbeiter[12], welche den Staub mit Chromgelb gefärbter Garne beim Abhaspeln einatmen.

Eine sehr ausgedehnte Saturnismusepidemie mit zahlreichen Todesfällen führte in Philadelphia der Gebrauch von Bleichromat zum Gelbfärben von Cakes und anderem Backwerk herbei.

Bestimmte Bedeutung für den Saturnismus chronicus hat in neuerer Zeit der Thee gewonnen. William Treemann[60] wies nämlich den Bleigehalt von Thee als Ursache von Bleivergiftung nach und Angall in Southampten fand unter 22 Sorten Thee 17 bleihaltig. Der aus der Verpackung stammende Bleigehalt schwankte im Pfund zwischen 1,6—18 mg.

Eine merkwürdige Bleivergiftung erwähnt F. Schuler[14]. Dieselbe trat bei Arbeitern auf, die mit der Herstellung gelber schweizer Briefmarken beschäftigt waren.

Ein anderer Fall von Bleivergiftung wurde hervorgerufen[15] durch den Staub, den ein Arbeiter beim Abhobeln von mit Chromgelblackfarbe gestrichenen Betten einatmete.

Von den zahlreichen Intoxikationen, die durch bleihaltiges Wasser vorkommen, sollen hier einige der neueren Fälle erwähnt werden, die besonders eingehend studiert worden sind. Dieselben ereigneten sich in Tredegar[16] in Monmouthshire und in Sheffield[17] in England, sowie in Deutschland in Dessau[18] und führten daselbst zu Massenerkrankungen. (Vergl. dies. Hdbch. 1. Bd. 499.)

Eine bemerkenswerte medizinale Vergiftung sei noch erwähnt bei einem Säugling, dessen Mutter Bleisalbe gegen Schrunden der Brustwarze gebrauchte.

Auch der längere Gebrauch des aus Cerussa bestehenden Puders hat Bleivergiftungen verursacht. Als neues ätiologisches Moment erscheint die in Leicester geübte Unsitte, Emplastrum diachylon zum Zweck der Verhütung des Kindersegens oder der Abtreibung der Frucht innerlich einzunehmen. Poppe[61] beobachtete 2 letale Vergiftungen.

Symptome der Bleivergiftung.

(*Vergl. auch S.* 337, 447, 524, 529 *dies. Bandes.*)

Die Hauptsymptome der Bleivergiftung sind so charakteristisch, daß ihre Erkennung leicht und ihre Kenntnis im Interesse der

Arbeiter den Fabrikbesitzern und Betriebsleitern zu empfehlen wäre. Denn es würde eine große Zahl von chronischen Bleivergiftungen verhütet werden können, wenn der Arbeiter, sobald die ersten Anzeichen der Bleivergiftung auftreten, von der Beschäftigung mit dem Blei und den Bleipräparaten entfernt und einer anderen zugeteilt würde.

Wir halten uns bei der Beschreibung dieser Symptome an die Darstellung von Hirt[20], Naunyn[20], Panienski[20].

Wirkt das Blei längere Zeit auf den Körper ein, so entwickeln sich in der Mehrzahl der Fälle, noch ehe die Erkrankung soweit vorgeschritten ist, daß Arbeitsunfähigkeit eintritt, Erscheinungen, welche darauf hindeuten, daß sich im Organismus tiefere Störungen vorbereiten. Je nach der Individualität und der Art und Weise der Beschäftigung treten diese Symptome schon Wochen oder Monate nach Beginn der schädlichen Arbeit auf. Zu diesen Vorläufern gehört vor allem die Abmagerung und die damit verbundene Abnahme des Körpergewichtes, eine eigentümliche Färbung der Hautdecke (Gilvor), der sich bald eine Färbung der Mundschleimhaut zugesellt, der sog. Bleisaum des Zahnfleisches. Später vermindert sich die Absonderung des Speichels, ein süßlicher Geschmack tritt im Munde ein und es gesellt sich dazu ein lästiger Geruch aus dem Munde (Bleiatem) der von der Umgebung mehr bemerkt wird als von dem betreffenden Kranken selbst.

Die häufigste durch das Blei bewirkte Krankheitserscheinung, welche namentlich bei den Hüttenarbeitern und denjenigen Arbeiten, die sich mit der Herstellung und Verbreitung von Blei und Bleipräparaten beschäftigen, auftritt, ist aber die Bleikolik (colica metallica, pictorum, convulsiva, biliosa, Bergsucht, Hüttenkatze, Töpferkolik). Die wesentlichsten Symptome der Bleikolik sind heftige Schmerzen in der Nabelgegend, die durch Druck vermehrt werden, dann hartnäckige Stuhlverstopfung, verbunden mit Uebelbefinden. Der Leib wird eingezogen und oft brettartig hart, der Puls verlangsamt sich auffallend, während die Respiration beschleunigt wird. Wie auffallend die letzteren Erscheinungen auftreten können, beweist der Umstand, daß oft 30 Pulsschläge bei 40-maliger Respiration auf der Höhe des Anfalls nichts ungewöhnliches sind. Nach kürzerer oder längerer Dauer lassen die Schmerzen nach, und wird die Stuhlverstopfung gehoben, so schreitet die Genesung rasch fort.

Als weitere charakteristische durch Blei hervorgerufene Erkrankung ist die Bleilähmung anzuführen, welche in den oberen Extremitäten, vorwiegend in den Extensoren, auftritt. Der Eintritt der Lähmung erfolgt meistens, nachdem vorher Schmerzgefühl und Taubheit in dem betreffenden Gliede eingetreten war. Einmal entstanden, kann sie sich allmählich und unaufhaltsam weiter verbreiten.

Neben der hier erwähnten Bleilähmung ist eins der häufigsten Symptome der Bleikrankheiten die Arthralgia saturnina, welche namentlich in den unteren Extremitäten auftritt und von den Kranken als reißende, stechende, bohrende Schmerzgefühle beschrieben wird, welche von Krämpfen begleitet sind. Als seltenste Erkrankung, welche auf Rechnung des Bleies zu setzen ist, wäre schließlich noch die Encephalopathia saturnina mit der Amaurosis saturnina (Sehstörungen, Blindheit) zu nennen. Unter diesem Namen werden eine Reihe von Krankheitszuständen zusammengefaßt, welche auf einer Affektion des Gehirnes beruhen und sich unter dem Einflusse des Bleies entwickeln.

Die Encephalopathia ist als die schwerste Form der chronischen Bleivergiftungen zu bezeichnen; sie kommt demgemäß auch fast ausschließlich bei Arbeitern vor, deren Thätigkeit eine reiche Aufnahme des Giftes in den Körper ermöglicht. Sie tritt oft schon ein, nachdem der Arbeiter erst kurze Zeit dem Einflusse des Bleies ausgesetzt war. Sie kann den Bleiarbeiter ganz plötzlich nach vorhergegangener Bleikrankheit anderer Art oder auch ohne solche befallen.

Neben diesen typischen Formen der Bleivergiftung wurden in neuerer Zeit Fälle von Bleivergiftungen beobachtet, die unter dem Bilde schwerer Anämie, peripherer Neuritis, spastischer Paralyse, Neurasthenie und selbst von Manie, periodischem Tremor und typischer Paralysis agitans durch die Harnuntersuchung als wahrscheinliche Folge von Bleichromatvergiftung sich zeigten (Panienski[20]). Auch an Sklerose erinnernde Zufälle (Tremor universalis mit Aufhebung des Patellarreflexes und Fußphänomens, mit langsamer Sprache, jedoch ohne Nystagmus) kommen als Folge von Blei vor. Von besonderer Bedeutung sind nach Stewart[21] die Beziehungen zu Herzaffektionen, da einerseits Palpitationen mit Kurzatmigkeit und starker Pulsbeschleunigung, andererseits wirkliche Hypertrophie und Dilatation des Herzens im Laufe der Bleivergiftung entstehen können.

Ist einmal ein Anfall von Bleierkrankung aufgetreten, so werden, namentlich wenn die Betroffenen derselben Gefahr ausgesetzt bleiben, jedoch auch, wenn sie ihren schädlichen Beruf aufgeben[22a], Rückfälle häufig beobachtet. Schreitet die Bleidyskrasie weiter vor, so entwickelt sich ein Zustand schwerer, nicht zu beseitigender Dyspepsie und in seiner Folge ein mehr und mehr kachektischer Zustand der Kranken, der jahrelang dauern kann, meist aber zum Tode führt. Komplikationen wie Lungenschwindsucht, Pneumonien, Pleuritiden und Nephritis beschleunigen den tödlichen Ausgang.

Die Frage, ob bei der Bleivergiftung verschiedene Organe und Systeme oder nur das Nervensystem primär betroffen werden, wird jetzt fast allgemein in dem letzten Sinne beantwortet. Die Auffassung wird unterstützt durch neuere Studien über den Stoffwechsel bei Saturnismus chronicus[62].

Zur Prophylaxe der Bleiaffektionen rät Miura[25], bei Reinigung der Hände Ammoniumtartrat, namentlich vor der Mahlzeit, zu verwenden.

Die weiteren prophylaktischen Maßregeln werden wir noch bei Besprechung der einzelnen Industrien angeben.

Als Mittel gegen die Bleikolik werden Opium in großen Dosen, Atropin (Harnack) und Jodkalium (Melsens) angewandt. Das letztere wurde von Melsens auch als Prophylaktikum gegeben, was von Hirt verworfen wird. Als günstiges Prophylaktikum hat sich die Milch (Didièrjean[22b]) erwiesen. Arbeiter, welche in einer Mennigefabrik angestellt waren und öfters an Bleikolik litten, erkrankten nicht mehr, wenn sie täglich 1 l Milch tranken.

Außer den gegen Bleidyskrasie und Kolik zu verordnenden Mittel, wie Jodkalium u. s. w., wird noch mit Vorteil der faradische Strom gegen die Lähmung angewendet. In neuerer Zeit ist namentlich der konstante Strom von Semmola[23] und Serafini[24] als höchst zuverlässig und selbst die Jodkaliumbehandlung an Sicherheit übertreffend bezeichnet worden.

Neuerdings sind Antipyrin[63] und Olivenöl[64] in großen Dosen (täglich 200 g) empfohlen worden. Letzteres soll schon am dritten Tage Stuhlgang bewirkt und die Schmerzen beseitigt haben. Kleinere Dosen (50 g) sollen bei 14-tägiger Anwendung andere, besonders cerebrale Erscheinungen zum Schwinden bringen.

Erwähnt sei noch, daß es bei dem Zustandekommen der Bleivergiftung nicht sowohl auf die Menge der jeweiligen Zufuhr von Blei in den Organismus ankommt, sondern vielmehr auf die konsequente Einfuhr des Giftes.

Am häufigsten wird das Blei durch den Magen und Verdauungskanal aufgenommen, wie dies auch die neueren Arbeiten von Panienski[26] wieder bewiesen haben; jedoch auch das Einatmen von Bleistaub, der sich auf der Mundschleimhaut niederschlägt, giebt vielfach Veranlassung zu Bleitoxikationen. Mangelhaft ventilierte Arbeitsräume, in denen Bleistaubentwickelung oder Verstauben von Bleipräparaten stattfinden kann, können daher auch die schwersten Bleivergiftungen veranlassen.

In einer Studie von Géradins[27] wird hervorgehoben, daß der Staub von Bleiweiß, Mennige, sowie anderen Bleiverbindungen nur schwer aus der Luft entfernt werden kann, weil er leichter sein soll als derjenige anderer industrieller Staubarten. Géradins Verfahren, diesen Bleistaub zu entfernen, beruht darauf, Wasserdampf in die mit Bleistaub erfüllte Luft zu leiten. Sobald sich der Wasserdampf in der Luft ausbreitet, sollen die in ihr schwebenden Staubteilchen vollständig verschwinden.

Werden auch alle Individuen bei längerer Einwirkung des Giftes von Bleiintoxikationen ergriffen, so scheint doch auch eine mehr oder weniger große individuelle Disposition für oder gegen die Erkrankung zu bestehen. Von besonderem Einfluß scheint die Ernährung und der Genuß geistiger Getränke zu sein, da die dem Alkoholismus verfallenen Individuen leichter erkranken als andere.

Werden die Erkrankten den schädlichen Einflüssen der Bleivergiftung entzogen, so tritt meistens, wenn die Erkrankung nicht von besonders tiefer Natur war, eine Heilung[28] ein. Neu eintretende unerfahrene Arbeiter erkrankten[28a] in Bleiweißfabriken häufiger und rascher als Arbeiter, die mit den Gefahren vertraut sind.

Ein Wechsel in der Arbeit hat sich als sehr günstig für den Gesundheitszustand der Arbeiter erwiesen[28b].

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß Bleivergiftungen bei Tieren, durch Aufenthalt in mit Bleistaub erfüllter Atmosphäre, sowie durch Genuß von bleihaltigem Trinkwasser beobachtet worden sind.

Die Verarbeitung des Bleies.

Die mechanische Verarbeitung des Bleies zu Bleiröhren, Bleiblech, Bleidraht, Bleischrot, Bleibarren, Bleilegierungen, Bleifolie u. s. w. kann im allgemeinen zu den am wenigsten gesundheitsschädlichen Operationen der Bleiindustrie gerechnet werden. Obgleich bleihaltiger Staub in allen diesen Industrien auftritt, und die Arbeiter häufig mit dem Blei in Berührung kommen, sind doch Bleivergiftungen bei diesen Operationen nicht sehr zahlreich. Es ist dies auffallend, da Arbeiter in anderen Industrien, welche — wie die an

Jaquard-Webstühlen beschäftigten Weber und die Schriftsetzer — häufig mit dem Blei in Berührung kommen, an Bleivergiftungen zu erkranken pflegen.

Bei der Herstellung derjenigen Artikel, welche aus geschmolzenem Blei gegossen werden, wird das geschmolzene Metall, um es vor Oxydation zu schützen, mit einer Schicht von geschmolzenem Fett bedeckt gehalten. Es können hierbei also Bleidämpfe wohl kaum entstehen. Die Verarbeitung des Bleies zur Herstellung von Röhren, Schrot, Folie u. s. w. wird daher nur insofern als gesundheitsschädlich zu betrachten sein, als dabei Bleistaub auftritt. Bei der Herstellung der Buchdruckertypen in den Schriftgießereien werden häufig Bleiintoxikationen beobachtet, dagegen viel seltener bei den mit dem Schmelzen und Gießen beschäftigten Arbeitern. Gefährlicher ist das Polieren und Ausarbeiten der Typen, welche aus Blei (75 T.), Antimon (20 T.) und Zinn (5 T.) bestehen.

Zur Verhütung des Auftretens von Blei in den Schmelzräumen der Schriftgießereien ist nachfolgende Vorrichtung[29a] empfohlen worden: es werden Dunstfänge über dem Schmelzkessel in den Gießereien angebracht, die man aus Eisenblech herstellen kann. Den unteren Teil bildet ein senkrechter Cylinder, den oberen ein abgestumpfter Kegel mit senkrecht nach oben abgehendem Rohre. Mit diesem ist der Dunstfang durch ein anderes feststehendes Rohr, das in den Schornstein führt, verbunden. Wird Metall geschmolzen, so läßt man den Dunstfang auf den Schmelzkessel herab, dessen unterer Umfang jenem des Dunstfanges entspricht. Dieser hat kleine Thüren zum Hineinwerfen von Metall, sodaß auch bei derartigen Manipulationen keine Dämpfe in die Luft der Arbeitsräume gelangen können[29b].

Besonders gefährlich bei der Fabrikation der Typen ist das Trockenschleifen. Hierbei entwickelt sich viel Bleistaub, welcher einesteils zu Bleiintoxikationen, anderenteils zu Lungenschwindsucht bei den Arbeitern Veranlassung giebt. Das Trockenschleifen sollte überhaupt verboten werden, und könnte diese Operation unzweifelhaft durch das Naßschleifen, das viel ungefährlicher ist, ersetzt werden.

Weit weniger als die Schriftgießer erkranken die Schriftsetzer. Nach Hirt[30] gestaltet sich das Verhältnis so, daß auf 5 kranke Gießer unter sonst gleichen Umständen ein kranker Setzer kommt. Von anderer Seite[31] wird die Frage, ob die Setzer an Bleivergiftung erkranken, als noch streitig angesehen. Wir beschränken uns hier darauf, im Auszug eine neuere Arbeit von Albrecht[31] zu erwähnen, die neben eigenen Erhebungen des Verfassers eine Uebersicht über die diesen Gegenstand betreffenden älteren Arbeiten giebt; als litterarische Quellen werden dort bezeichnet: die Arbeiten von de Neufville[32], van Holsbeck[33], Hirt[34], Stumpf[35], Schuler und Burckhardt[36]. Seine eigenen Erhebungen entnimmt Albrecht aus der „Statistik über die Berliner Ortskrankenkasse der Buchdrucker". Dieselbe zählte (1885) 4141 Mitglieder und verlor von 1857—1889 durch den Tod 1309 Mitglieder; auf Lungenschwindsucht allein entfielen 48,13 Proz. sämtlicher Todesfälle. Rechnet man hierzu die sonstigen tuberkulösen Prozesse, so erhöht sich jener Anteil auf 50,2 Proz. Nur fünfmal wird Bleivergiftung ausdrücklich als Todesursache angegeben, was

einem Anteile entspräche von nicht mehr als 0,38 Sterbefällen. Muß man hierzu immerhin einige weitere Fälle zählen, welche unter den Todesursachen „Krankheiten der Verdauungsorgane", „Krankheiten des Nervensystems" verzeichnet sind, so ist doch nach Albrecht der schädigende Einfluß des Bleies ein nicht in erster Reihe stehender. Ein Beweis hierfür ergiebt sich auch aus der Krankheitsstatistik, welche die Bleivergiftungen auf 8,34 Proz. der Kassenmitglieder, auf 2,53 Proz. der Erkrankungsfälle bezifferte. Von Interesse war hinsichtlich der letzteren die Verteilung auf erwachsene Arbeiter und Lehrlinge; die ersteren nehmen mit nur 2,26 Proz., die letzteren mit 3,34 Proz. an den Bleivergiftungen teil. Doch möchte Albrecht in Bezug auf das gegenseitige Verhältnis der Bleiintoxikationen und des tödlichen Ausganges durch Brustkrankheiten eine Erfahrung Hirt's nicht außer acht gelassen wissen, nämlich daß alle Bleiarbeiter, namentlich solche, die vom Bleistaube belästigt werden, nicht nur die Vergiftung durch das Metall, sondern gerade die Schwindsucht fürchten, „welche der großen Mehrzahl von ihnen bevorsteht".

Nachdem durch Stumpf der experimentelle Nachweis erbracht worden ist, daß der Staub der Setzersäle Blei enthält, so mußte dafür gesorgt werden, daß diese Räume in geeigneter Weise ventiliert werden. Auf Grund der Gewerbeordnung hat der Bundesrat eine entsprechende Verordnung, welche die sanitären Verhältnisse in den Setzersälen regelt, erlassen. (Siehe S. 734.)

Die gefährlichste Operation, das Reinigen der Letternkästen, darf nur im Freien durch Ausblasen mittels Blasebalg bewirkt werden.

Bei der Schrotfabrikation muß namentlich die Herstellung der arsenhaltigen Bleilegierungen, welche in der Weise geschieht, daß man das Blei in gußeisernen Kesseln schmilzt, die Oberfläche mit einer Schicht Holzkohlenpulver bedeckt und auf die Mitte derselben die arsenhaltige Substanz (arsenige Säure, Fliegenstein, Realgar) bringt, als gesundheitsschädlich bezeichnet werden. Bei dem Umrühren der geschmolzenen Masse werden blei- und arsenhaltige Dämpfe ausgestoßen; es sollte auch hierbei ein Dunstfang über dem Schmelzgefäße angebracht sein, wie vorher (S. 718) bei der Schriftgießerei beschrieben. Die Operation des Arsenzuschlags muß natürlich in einem gut ventilierten Raume erfolgen. Die Arbeiter sollten hierbei Respiratoren oder feuchte Schwämme vor dem Munde tragen.

Die Frage, wie weit die aus metallischem Blei bestehenden Wasserleitungsröhren Verwendung finden dürfen, ist in dies. Handb. 1. Bd. 2. Abt. 498 ff. ausführlich erörtert worden.

Aus den dort und in diesem Bande S. 736 unter [37a], [37b] angeführten Arbeiten geht hervor, daß Bleiröhren überall dort nicht verwendet werden dürfen, wo das Wasser die Röhren nur intermittierend durchfließt, weil das Blei bei Gegenwart von Luft durch Wasser gelöst wird. Bleiröhren dürfen deshalb bei Pumpbrunnen nicht angewendet werden, ebenso dürfen kleinere Behälter nicht als Reservoire für Trinkwasser dienen. Das über Nacht in den Bleiröhren gestandene Wasser soll man morgens jedesmal abfließen lassen.

Ueber die Verwendung des metallischen Bleies, der Bleifolie, welche zur Einpackung von Nahrungs- und Genußmitteln dient, sowie der Bleilegierungen sind durch das im folgenden abgedruckte

Reichsgesetz, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen (Reichsanz. No. 152 vom 2. Juli 1887), umfassende Vorschriften gegeben worden.

§ 1. Eß-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Flüssigkeitsmaße dürfen nicht:

1) ganz oder teilweise aus Blei oder einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung hergestellt;

2) an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthaltenden Metalllegierung verzinnt oder mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung gelötet;

3) mit Emaille oder Glasur versehen sein, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gewichtsteilen 4 Gewichtsteile Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgiebt.

Auf Geschirre und Flüssigkeitsmaße aus bleifreiem Britanniametall findet die Vorschrift in Ziffer 2 betreffs des Lotes nicht Anwendung.

Zur Herstellung von Druckvorrichtungen zum Ausschank von Bier, sowie von Syphons für kohlensäurehaltige Getränke und von Metallteilen für Kindersaugflaschen dürfen nur Metalllegierungen verwendet werden, welche in 100 Gewichtsteilen nicht mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten.

§ 2. Zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, Saugringen und Warzenhütchen darf blei- oder zinkhaltiger Kautschuk nicht verwendet werden.

Zur Herstellung von Trinkbechern und von Spielwaren, mit Ausnahme der massiven Bälle, darf bleihaltiger Kautschuk nicht verwendet werden.

Zu Leitungen für Bier, Wein oder Essig dürfen bleihaltige Kautschukschläuche nicht verwendet werden.

§ 3. Geschirre und Gefäße zur Aufbewahrung von Getränken und Fruchtsäften dürfen in denjenigen Teilen, welche bei dem bestimmungsgemäßen oder vorauszusehenden Gebrauch mit dem Inhalt in unmittelbare Berührung kommen, nicht den Vorschriften des § 1 zuwider hergestellt sein.

Konservenbüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des § 1 entsprechend hergestellt sein. Zur Aufbewahrung von Getränken dürfen Gefäße nicht verwendet werden, in welchen sich Rückstände von bleihaltigem Schrote befinden. Zur Packung von Schnupf- und Kautaback, sowie von Käse dürfen Metallfolien nicht verwendet werden, welche in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten.

§ 4. Mit Geldstrafe bis zu 150 Mark oder mit Haft wird bestraft:

1) wer Gegenstände der § 1, § 2 Absatz 1 und 2, § 3 Absatz 1 und 2 bezeichneten Art den daselbst getroffenen Bestimmungen zuwider gewerbsmäßig herstellt;

2) wer Gegenstände, welche den Bestimmungen in § 1, § 2 Absatz 1 und 2 und § 3 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, gewerbsmäßig verkauft oder feilhält;

3) wer Druckvorrichtungen, welche den Vorschriften im § 1 Absatz 3 nicht entsprechen, zum Ausschank von Bier oder bleihaltige Schläuche zur Leitung von Bier, Wein oder Essig gewerbsmäßig verwendet.

§ 5. Gleiche Strafe trifft denjenigen, welcher zur Verfertigung von Nahrungs- oder Genußmitteln bestimmte Mühlsteine unter Verwendung von Blei oder bleihaltigen Stoffen an der Mahlfläche herstellt oder derartig hergestellte Mühlsteine zur Verfertigung von Nahrungs- oder Genußmitteln verwendet.

§ 6. Neben der in den §§ 4 und 5 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der Gegenstände, welche den betreffenden Vorschriften zuwider hergestellt, verkauft, feilgehalten oder verwendet sind, sowie der vorschriftswidrig hergestellten Mühlsteine erkannt werden.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 7. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzbl. S. 145) bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 8. Dieses Gesetz tritt am 1. Oktober 1888 in Kraft.

Gegeben u. s. w. Berlin, den 25. Juni 1887.

Eine eingehende Würdigung dieses Gesetzes hat Th. Weyl in dies. Handb. 3. Bd. 340 ff. gegeben.

Bleiglätte und Bleimennige (Massicot).

(Vergl. auch dies. Bd. S. 422, 487, 489.)

Die Bleiglätte (Bleioxyd, PbO) wird beim Gewinnen des Silbers aus dem silberhaltigen Blei durch Abtreiben auf dem Treibherd (vergl. dies. Bd. S. 422) gewonnen. Die Operation des Abtreibens ist für die Arbeiter in hohem Maße gesundheitsschädlich. Zur Bereitung der Bleiglätte schmilzt man auch Blei auf der etwas vertieften Sohle eines Flammofens bei mäßiger Hitze, wobei ein langsames Verbrennen des Bleies eintritt. Das auf der Oberfläche sich bildende Oxyd wird von einem Arbeiter mit einer eisernen Krücke in den kälteren Teil des Ofens gezogen, dort einige Zeit liegen gelassen, um metallisches Blei daraus auszusaigern und dann in kaltes Wasser geworfen. An Stelle des Abkrückens durch den Arbeiter hat man mechanische Rührwerke konstruiert, was als eine wesentliche Verbesserung zu bezeichnen ist, da die Arbeiter alsdann nicht mehr den schädlichen Einwirkungen des Bleioxydstaubes in dem früheren Maße ausgesetzt sind. Arbeiter, die zu jener Arbeit verwendet werden, müßten unbedingt Respiratoren tragen. Die weiteren bei der Glättefabrikation vorkommenden Operationen, wie Trocknen, Schlämmen, Mahlen u. s. w. müssen so ausgeführt werden, daß möglichst wenig Staub entsteht. Das Mahlen sollte nur im nassen Zustande geschehen.

Die Herstellung der Bleimennige ($Pb_3O_4 = 2\,PbO + PbO_2$) ist ebenfalls mit ziemlich vielen Gefahren für die Gesundheit der Arbeiter verbunden. Dieselbe geschieht in der Weise, daß man Blei durch Erhitzen bei Luftzutritt in Oxyd verwandelt und dieses dann höher oxydiert. Die Ueberführung in Oxyd ist mit den bei der Darstellung der Bleiglätte angeführten Nachteilen für die Gesundheit der Arbeiter behaftet. Das gemahlene und geschlämmte Bleioxyd wird in einem sog. Mennigeofen, dessen Arbeitsthüren während der Operation offen bleiben, höher oxydiert. Bei dem Oxydieren des Bleioxyds zu Mennige entstehen zwar keine Bleidämpfe, doch entwickelt sich beim Entleeren der Mennigeöfen Bleistaub. Es müßten hier Vorrichtungen konstruiert werden, die ein möglichst staubfreies Arbeiten gestatten. Viel weniger Nachteile für die Gesundheit der Arbeiter hat die Oxydation des Bleioxyds zu Mennige in den Muffelöfen, von denen als älterer der Mercier'sche [37c] sowie ein neuerer [38] uns besonders zweckmäßig erscheinen. Bei dem letztgenannten Ofen ist die Füllvorrichtung oben angebracht; dieselbe wird nach dem Einfüllen verschlossen. Das ausgezogene Brenngut wird auf fahrbare Kühlherde gebracht, die ohne Stoß auf Schienen fortbewegt, dann durch einen maschinell betriebenen Aufzug gehoben werden und bei geschlossener Lowry durch eine im Innern des Wagens angebrachte Transportschnecke unter dem Exhaustor nach der Sieberei entleert werden.

Gefährlicher dagegen für die Gesundheit des Arbeiters sind die Operationen des Siebens, Mahlens und Verpackens, wenn sie nicht mit der äußersten Vorsicht und Sorgfalt ausgeführt werden. Hierbei können gefährliche Bleiintoxikationen vorkommen. Das Mahlen der Mennige, das im trockenen Zustande geschieht, sollte

nur in geschlossenen Mahlmühlen oder Desintegretoren vorgenommen werden. Ebenso sollte das Sieben und Beuteln, bei dem die Staubentwickelung den höchsten Grad erreicht, nur in geschlossenen Apparaten, die mit Absaugvorrichtungen für den entstehenden Staub versehen sind, erfolgen. In der Fabrik von Leyendecker & Co[39]. in Köln geschieht das Sieben und Beuteln in doppelt verklebten Holzkästchen; durch eine Einfuhrschnecke gelangt die Mennige ins Innere einer mit feinem Messingdraht überspannten, schräg abfallenden und rotierenden Trommel. Die feine Mennige fällt durch das Sieb in den Kasten, während die gröberen Teile langsam der schrägen Fläche der Trommel folgen und in einer getrennten Abteilung des Kastens sich anhäufen. Zum Aufsaugen des Staubes, der beim Entleeren der Löffel in die Einfuhrschnecke entsteht, führen Staubleitungen, in denen zur Erzeugung eines Luftstromes Gasflammen brennen, in einen Staubsammelkasten und von dort ins Freie. Diese Vorrichtung vermindert zwar die Staubverbreitung, allein die Arbeiter sind noch keineswegs vollständig geschützt und müssen bei dieser Operation wie auch beim Packen noch Mundschwämme tragen. Man hat beobachtet, daß der Mennigestaub in seiner Wirkung durchaus nicht so gefährlich, wie der Bleiweißstaub ist. Ob dies darauf zurückzuführen ist, daß die Mennige im Körper weniger leicht zersetzt und in lösliche Bleiverbindungen übergeführt wird, ist noch nicht festgestellt, aber wahrscheinlich.

Bleiweißfabrikation (Bleikarbonat $PbCO_3$).

Die verschiedenen Methoden der Bleiweißfabrikation sind sämtlich darauf zurückzuführen, daß basisches oder neutrales Bleiacetat durch Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd, Bleihydrat und Essigsäure zersetzt wird. Man unterscheidet gewöhnlich vier verschiedene Verfahren:

1) Das deutsche, 2) das holländische, 3) das französische und 4) das englische. An die letzteren beiden können eine Anzahl neuerer Verfahren angereiht werden, die wir weiter unten erwähnen.

Bei dem deutschen und holländischen Verfahren ist das Schmelzen des Bleies und das Gießen der Platten, das Einlegen derselben in die Kammern oder bei dem holländischen in die Töpfe für die Arbeiter nicht besonders gefährlich, falls bei der ersteren Methode darauf gesehen wird, daß vor dem Legen der Platten auf die Holzgerüste die Kammern von Bleiweißstaub (durch Lüften und Besprengen) gereinigt sind. Zu diesem Zweck sind gewöhnlich an den Decken der Kammern verschließbare Oeffnungen zum Lüften angebracht, welche nach dem Füllen, wie auch die Thüren der Kammern, verschlossen werden. Unter den Kammern befindet sich ein kupferner Kessel, in welchem eine verdünnte Essigsäurelösung verdampft wird. Im Keller wird in einem geeigneten Ofen durch Verbrennen von Koks Kohlensäure erzeugt, welche mit den Essigsäuredämpfen in Kanälen, die durch das Gewölbe gehen, in die Kammer geleitet wird. In 8—10 Wochen ist eine Kammer reif und wird dann geöffnet. Die gefährlichste Operation bei der ganzen Bleiweißfabrikation ist das Entleeren der Kammer; es muß hier die größte Vorsicht angewendet werden. Je besser und vollständiger die

Ueberführung in Bleiweiß erreicht wird, desto leichter und ungefährlicher wird die Entleerung, weil bei vollständiger und gutgeleiteter Oxydation der größte Teil der Bleiplatten als Bleiweiß zu Boden fällt und von dem darauf kondensierten Wasser feucht gehalten wird. Mangelhaft oxydierte Kammern sind weit gefährlicher zu reinigen, da die halb in Bleiweiß verwandelten Platten zum größten Teile auf dem Holzgerüst hängen bleiben und das darauf haftende Bleiweiß beim Entfernen leicht stäubt. Man muß zunächst, um bei dieser Operation die Staubentwickelung zu verhüten, das auf den Bleiplatten sitzende Bleiweiß mit einem starken Wasserstrahl herunter zu spritzen versuchen; erst wenn das trockene Bleiweiß abgespritzt ist, dürfen die Holzplatten umgedreht werden, sodaß das metallische Blei niederfällt. Aus der auf dem Boden liegenden Masse werden die Bleireste ausgelesen und das Bleiweiß auf dem Transportwagen in die Schlämmräume gefahren. Bei dem Entleeren der Kammer ist, selbst wenn die Arbeit mit größter Vorsicht vorgenommen wird, die Staubentwickelung nicht ganz zu vermeiden, es müssen deshalb die Arbeiter mit Mundschwämmen versehen und zu großer Reinlichkeit angehalten werden. In der Leyendecker'schen Fabrik[39] erhalten die Arbeiter zweimal wöchentlich reine Arbeitsanzüge, welche aus starkem Drillich angefertigt sind. In der Nähe der Kammern ist eine Waschvorrichtung vorhanden, mittels welcher sich die Arbeiter mit Seife und frischem Wasser reinigen können. Bei dem Entleeren der Kammern dürfen die Arbeiter nicht dazu gezwungen werden, die Arbeit zu hastig auszuführen, weil das hastige Arbeiten meist auf Kosten der Sorgfalt und Reinlichkeit geschieht und hierbei gesundheitsheitsschädliche Wirkungen veranlaßt werden können. Noch zweckmäßiger als das Herunterspritzen des Bleiweißes mit Wasser hat sich in der Leyendecker'schen Fabrik die Entfernung des Bleiweißstaubes durch Exhaustoren, die durch Röhren an der Decke der Kammern angebracht sind, erwiesen. Da aber die Kammerarbeiter beim Herabwerfen des Bleiweißes nicht jedesmal warten können, bis durch den Exhaustor die entstehenden Staubwolken entfernt sind, so versieht die erwähnte Firma die Kammerarbeiter mit einer Art Taucherhelm, um sie vollständig vor dem Einatmen des Staubes zu schützen. Die Zuführung der Luft in diese Taucherhelme erfolgt wie bei den gewöhnlichen Taucherapparaten. Der von den Kammern in die Schlamm- und Mahlräume führende Gang soll breit und luftig sein, und durch Besprengen mit Wasser und gute Ventilation möglichst staubfrei gehalten werden.

Bei dem holländischen Verfahren werden die Bleiplatten statt in Kammern in Töpfe mit Essig gestellt, und diese dann schichtenweise in Haufen von Pferdemist oder Mischungen von Gerberlohe und Pferdemist, welche letzteren man in neuer Zeit in England in Anwendung gebracht hat, gelegt. Hierbei kann, wie zu erwarten ist, ein schädlicher Einfluß auf die Gesundheit der Arbeiter nicht ausgeübt werden. Nachdem die Bleiplatten hinreichende Zeit in den Bleibeeten verblieben sind, kommt die gefährliche Operation: die Entfernung des gebildeten Bleiweißes von den Bleiplatten. Ist der Prozeß gut verlaufen, so läßt sich auch hier die Entfernung des Bleiweißes leichter und mit weniger Gefahr vollziehen, als wenn durch fehlerhafte Gärung des Beetes eine nur ungenügende Oxydation des Bleies stattgefunden hat. Die Trennung des Bleiweißes von den

Bleiplatten wurde früher in der gesundheitswidrigsten Weise betrieben. Die Platten wurden nach dem Aufrollen mit bloßen Händen ergriffen und aneinandergeschlagen, um das daran haftende Bleiweiß zu entfernen. Das an den Platten noch hängen gebliebene Bleiweiß wurde entweder mit Metallbürsten abgerieben oder man legte die Bleiplatten aufeinander und schlug solange mit dem Hammer darauf, bis das Bleiweiß von dem metallischen Blei lossprang. Dieses barbarische Verfahren ist glücklicherweise jetzt wohl überall aufgegeben; man benutzt jetzt meist Maschinen, um das Abklopfen des Bleiweißes von den Platten zu bewirken.

Beim französischen Verfahren stellt man Bleiessig aus Bleiglätte und Essig dar und behandelt die Flüssigkeit in besonderen Apparaten mit Kohlensäure. Dieses auf nassem Wege gewonnene Produkt ist wegen geringer Deckkraft weniger beliebt.

Beim englischen Verfahren läßt man Kohlensäure auf ein Gemenge von Bleiglätte und einer Lösung von Bleiacetat in Fässern, die sich um ihre Achsen drehen, einwirken.

Von den neueren Methoden der Bleiweißfabrikation sollen noch folgende erwähnt werden:

Das im Jahre 1877 patentierte Brumleau'sche Verfahren ist ebenfalls ein Niederschlagsprozeß, wobei man zunächst Bleifäden oder Drähte in terrassenförmig übereinander aufgestellten Fässern durch Essig in Bleiessig verwandelt. Die Lösung wird in mit Bleifäden gefüllte Holzkasten gebracht, durch welche mittels eines Ventilators 40—50° warme, aus Coaks gewonnene Kohlensäure durchgeblasen wird, während die Kasten in regelmäßige, schaukelnde Bewegung versetzt werden. Die Kohlensäure wird durch Zwischenwände genötigt, im Zickzack die Kasten zu durchstreichen. Auf der Oberfläche der Bleifäden bildet sich Bleiweiß, welches durch die Bewegung der Kasten abgespült wird und in der Lösung suspendiert bleibt, um nachher durch Absetzenlassen und Filterpressen gewonnen zu werden, während die neutral gewordene Lösung abgelassen und in den erwähnten Fässern wieder basisch gemacht wird.

E. V. Gartner[40], Kirberg[41], Löwe[40], E. W. Dahl[43], Zeitler[44], Bischoff[45], M. Roth und G. Sylvester[46], Stevens[47a] haben neuere Verfahren in Vorschlag gebracht. Die beiden letzteren wollen mit Hilfe des galvanischen Stromes durch den elektrolytischen Prozeß die Bildung des Bleiweißes befördern, die ersteren stellen Modifikationen der früher bekannten deutschen, englischen und französischen Verfahren dar. Ueber ihre besonderen Vorteile in hygienischer Beziehung sind in der Litteratur noch keine Erfahrungen mitgeteilt; aus den Beschreibungen ist auch nicht zu ersehen, welchen hygienischen Vorteil sie gegenüber den früheren Methoden gewähren.

Erwähnt sei noch, daß J. Hermann[47b] für Bleiweißkammern leiterähnliche, teilweise bewegliche Gestelle empfiehlt, welche das Betreten der Bleiweißkammern durch die Arbeiter entbehrlich machen.

Trocknen, Mahlen, Schlämmen des Bleiweifses.

Diese Operationen gehören zu den gesundheitsschädlichsten der ganzen Bleiweißfabrikation, wenn nicht die nötige Reinlichkeit, Vorsicht und Sorgfalt beobachtet wird. Wir beschreiben in nachstehendem die Operationen, wie sie in einzelnen Fabriken ausgeführt werden.

In der Fabrik von Leyendecker[39] wird das aus der Kammer kommende (S. 722), noch immer kleine Stücke von Blei enthaltende Bleiweiß in die Schlämmtrommeln gebracht. Es sind dies cylindrische, durchlöcherte Kupfergefäße, welche in einem mit Wasser gefüllten Bottich in die Runde laufen. Durch das bewegte Wasser wird das Bleiweiß von dem Blei abgespült und geht durch die feinen Löcher der Kupfertrommel, während das Blei darin zurückbleibt. Diejenigen Arbeiter, welche bei den Trommeln beschäftigt sind, tragen halblederne Däumlingshandschuhe, um die Hände gegen das leicht eindringende essigsaure Bleioxyd zu schützen. Außerdem müssen sich die Arbeiter täglich mit Schmalz oder nach unserer Ansicht besser mit Vaseline einreiben, um das Eindringen des etwa durch die Handschuhe dringenden Bleiweißes zu erschweren. Nach den Beobachtungen der Firma Leyendecker & Co. sind infolge dieser Vorsichtsmaßregeln seit einigen Jahren bei den mit dem Schlämmen beschäftigten Arbeitern keine Bleierkrankungen vorgekommen.

Eine andere ebenfalls zweckmäßige Vorrichtung zum Abtrommeln des Bleiweißes von Bleiplatten wird von Pütsch[48] beschrieben.

Die hierbei benutzten Trommeln sind nach Art vieler Läutertrommeln in den Erzaufbereitungs-Anstalten als Sacktrommeln konstruiert. Das kontinuierliche Austragen des Bleies geschieht am Ende der Trommel durch fein gelochte Austrageschaufeln in ein im Innern mit einer Transportierschnecke versehenes Rohr, welches gleichzeitig an der Austrageseite der Trommel die Achse derselben bildet. Aus dem Rohr fällt das Blei direkt in einen untergestellten Wagen. Das Austragen des vom Blei abgespülten Bleiweißes erfolgt meistens nur durch die an den beiden Köpfen der Trommel angebrachten fein gelochten Siebe. Die Trommel bewegt sich bis etwa ein Drittel ihrer Höhe in Wasser.

Zu gleichem Zweck empfiehlt R. Horn[49] eine aus 2 Teilen zusammengesetzte festliegende Trommel, die im Innern eine drehbare Welle hat. An der Welle sind 8—10 Arme befestigt, die an ihrem Ende Zähne haben.

Der von H. Kirberg[50] beschriebene Waschapparat zur Trennung des Bleiweiß von Blei soll noch wirksamer sein und weniger leicht in Unordnung kommen als der vorhin erwähnte Apparat von Horn.

Die Operation des Mahlens und Zerkleinerns des Bleiweißes geschieht auf nassem oder trockenem Wege; letzteres ist natürlich weit gefährlicher. Das unter dem Namen „Schieferweiß“ im Handel vorkommende Bleiweiß wird nicht gemahlen, sondern, wie es von den Bleiweißplatten sich ablöst, verpackt.

Zur Verhütung der Staubentwickelung[49b] beim Trockenmahlen hat man verschiedene Vorrichtungen konstruiert; wir wollen in Nachfolgendem einige derselben beschreiben.

Bei der Bleiweißstampfe[51] (Fig. 19), welche die Kaiser Ferdinands-Nordbahn auf der Jubiläumsausstellung in Wien zeigte, ist der eiserne Mörser *M* mit einem zweiteiligen Holzdeckel *h* versehen, auf welchem noch eine den Stempelschaft dicht umgebende Kautschukplatte durch einen Holzrahmen festgehalten ist. Der Mörser ist dann durch einen Blechcylinder *B* umgeben, welcher ebenfalls mit einem zweiteiligen Deckel gedeckt ist. Die Dichtung um den

Stempelschaft wird durch einen von einem Holzrahmen festgehaltenen Filz- und Gummiring besorgt. Das Innere des Blechcylinder steht mit dem Kautschukrohre *r* in Verbindung, welches den schädlichen Staub dem mit 3500—4000 Umdrehungen in der Minute arbeitenden Sauggebläse zuführt und ihn von da ebenfalls mittels eines Kautschukschlauches in den hölzernen Kasten *K* drückt. Die Stampfe ist in einem gut abgeschlossenen Raume untergebracht und kann von außen abgestellt werden; ihre Leistungsfähigkeit beträgt 250 kg in 10 Stunden.

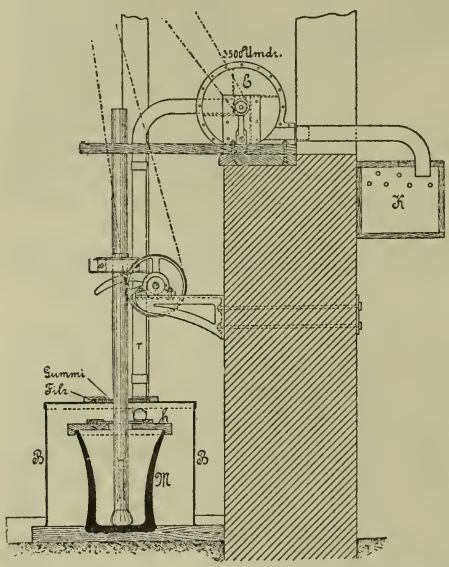


Fig. 19. Bleiweißstampfe der Kaiser Ferdinands-Nordbahn. *Wegen der Bezeichnungen siehe den Text.*

Bei einer anderen Mahlvorrichtung[52] ist an dem Sammelkasten eine viereckige Zinklutte angebracht, die erst 1,5 m in die Höhe, dann etwa 40 m horizontal und zuletzt wieder 5 m senkrecht durch das Dach des Fabrikgebäudes geht. In das letzte aufsteigende Stück der Lutte wird während des Betriebes der Trockenmühle Dampf eingeblasen. An der Lutte sind eine Anzahl von Schiebern angebracht, die eine Reinigung derselben ermöglichen. In der Zinklutte sollen erhebliche Mengen vorzüglichen Bleiweißes aufgefangen werden. Außer dieser Vorrichtung ist an dem Aufgabetrichter der Mühle ein durch ein 10zölliges Zinkrohr mit einem Exhaustor in Verbindung stehender Saugtrichter angebracht. Der Exhaustor saugt den von der Mühle aufsteigenden Staub auf und bläst ihn in einen Kellerraum, der nur durch ein weites mit Hobelspänen und Koks gefülltes Rohr mit dem Hofraum in Verbindung steht.

Eine weitere Trockenmühle, die sich nicht nur zum Mahlen des Bleiweißes, sondern auch für andere Körper, bei denen schädliche Staubentwickelung beim Mahlen auftritt, eignet, ist von Neuerburg[53] konstruiert; wir können hier nur auf dieselbe verweisen.

Noch besser als die Mühlen eignen sich zum Mahlen die Desintegratoren und Kugelmühlen, da dieselben in Kasten eingeschlossen werden können, sodaß die Arbeiter vor jeder Staubbelästigung geschützt sind. Ein Desintegrator zum Pulverisieren des Bleiweißes wird von der Firma Leyendecker[54] beschrieben, auf denselben sei ebenfalls verwiesen.

Trocknen des Bleiweißes.

Das Bleiweiß wird, wenn es aus dem Schlämmapparat oder den Naßmühlen kommt, in Trockenstuben getrocknet. In einigen Fabriken

wurde früher, um das Trocknen zu beschleunigen, der Bleiweißkuchen in Pressen ausgepreßt und in Töpfen nach den Trockenstuben gebracht. In neuerer Zeit hat man das Pressen aufgegeben, weil diese Operation für die Arbeiter sehr gesundheitsschädlich ist. Man füllt statt dessen das Bleiweiß in Töpfe und stellt diese so lange in Trockenstuben, bis der gewünschte Grad der Trockenheit erreicht ist. Um die Arbeiter vor der Hitze und dem beim Trocknen entstehenden Staube zu schützen, hat H. Büsing[55] einen Trockenapparat konstruiert, auf den hier verwiesen sei.

Einfüllen und Packen in Fässer.

Zu den gefährlichsten Operationen gehört das Verpacken des Bleiweißes in Fässer. Man hat daher durch geeignete Vorrichtungen die Staubentwickelung zu vermindern gesucht. Besonders verdienen auch hier die Einrichtungen der Firma Leyendecker & Co. in Cöln hervorgehoben zu werden[39]. Wir geben in nachfolgendem eine Beschreibung verschiedener Vorrichtungen zum Abfangen des Staubes beim Packen (s. Fig. 20).

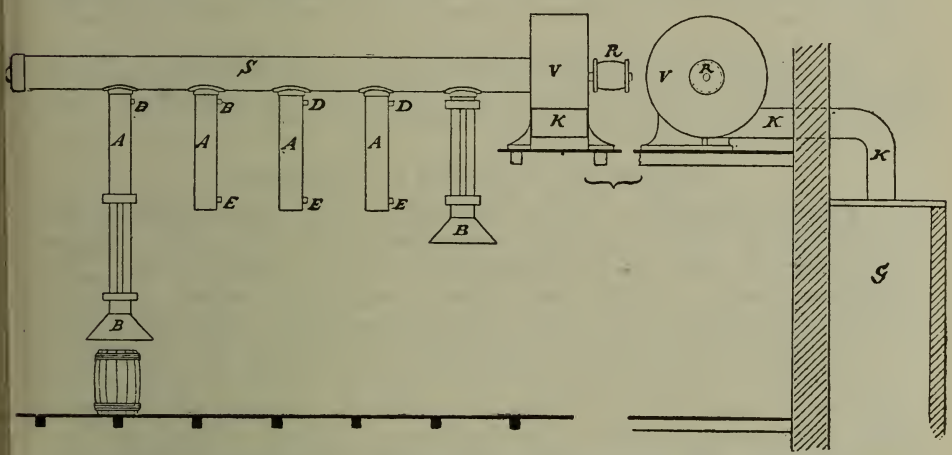


Fig. 20. Vorrichtung zur Verhütung der Staubentwickelung beim Packen des Bleiweifses nach Leyendecker. *Wegen der Buchstaben vergl. den Text.*

Bei der Vorrichtung, die wir nebenstehend skizzieren, verläuft ein langes Exhaustorrohr *S* durch den Mahl- und Packraum, dessen Zweigröhren *A* durch trichterförmig auslaufende Röhren *B* verlängert und durch entsprechende Blechklappen verschlossen werden können. Die Verlängerung geschieht durch Ausziehen wie bei einem Teleskop. Soll gepackt werden, so werden nach Bedürfnis die Zweigröhren geöffnet und so nahe wie möglich über die Packfässer herabgelassen. Der beim Einfüllen entstehende Staub wird abgesaugt und gelangt in die zum Teil mit Wasser gefüllte Cisterne *G*, er wird hier durch Quermauern zu einem Zickzacklauf gezwungen. Die Saugluft gelangt endlich durch ein mit Koksstücken gefülltes eisernes Rohr nach Abgabe der letzten Staubpartikelchen in Freie.

In neuerer Zeit ist das Packverfahren bei der Firma Leyendecker noch wesentlich vervollkommnet worden. An den Fässern, welche zum Packen verwendet werden sollen, werden sorgfältig alle

Fugen mit Papier verklebt. Das Faß wird auf einem Schütteltisch unter die vorher beschriebenen Staubaufsaugeapparate gestellt. Der beim Einfüllen entstehende Staub wird durch die Exhaustoren abgesaugt. Ist das Faß gefüllt, so werden zwei Tücher darüber gelegt und mit einem Riemen festgeschnallt. Alsdann wird eine mechanische Schüttelvorrichtung in Bewegung gesetzt um das Bleiweiß zusammenzuschütteln. Die Schüttelvorrichtung besteht aus einem mit dem Schütteltisch verbundenen Hebel, welcher den in Lagern ruhenden Tisch nebst dem Fasse in die Höhe hebt. Durch seine eigene Schwere fällt der Tisch wieder auf einen darunter befindlichen Ambos, durch die Erschütterung sinkt das Bleiweiß in dem Fasse zusammen. Das letztere wird 80mal in der Minute gehoben. Nach einem Schütteln von einigen Minuten wird die Schüttelvorrichtung zur Ruhe gebracht, der Staubsauger niedergelassen, die Tücher, welche über das Faß gebunden waren, losgeschnallt und der Staub abgesaugt. Die Operation des Nachfüllens und Schüttelns wird solange wiederholt, bis das Faß sein gehöriges Gewicht hat. Um die ganze Maschine läuft ein Eisengitter, damit niemand durch den Tisch, während derselbe in Bewegung ist, verletzt werden kann. Bei richtiger Ausführung wird die Staubentwickelung so viel wie möglich vermieden.

Eine andere, etwas kompliziertere, aber in ihrer Wirkung in Bezug auf die Staubverhütung nicht so vollkommene Packmaschine ist von Büsing[56] konstruiert; es sei auf dieselbe verwiesen.

Anreiben des Bleiweißes zu Oelfarben.

Ebenso gefährlich wie die Herstellung und das Verpacken des Bleiweißes ist das Anreiben desselben zu Oelfarben. Wegen der ungenügenden Vorrichtungen, welche von Malern und Anstreichern beim Anreiben der Farben angewandt werden, kommen die Bleivergiftungen bei diesen Gewerbetreibenden sehr häufig vor.

In neuerer Zeit hat man angefangen, das Anreiben, welches für die Arbeiter im Kleinbetriebe so viel Gefahren in sich schließt, mittels geeigneter Apparate in Fabriken auszuführen. Gewöhnlich bestehen diese Apparate aus einem verschließbaren Cylinder, in dem eine mit verschiedenen eisernen Armen (Schaufeln) versehene Welle rotiert. Das Bleiweiß und das Oel werden durch eine in dem oberen Teile des Cylinders befindliche Oeffnung eingebracht und auf demselben Wege, nachdem sie hinreichend geknetet sind, als fertige Farbe aus dem Cylinder entfernt. In manchen Fabriken wird das Bleiweiß, bevor es in den Cylinder gebracht wird, mit Oel versetzt, damit das Verstäuben möglichst vermieden wird. Die aus dem Knetapparat kommende Masse, welche auch durch eine untere Oeffnung aus demselben gelassen werden kann, kommt gewöhnlich noch in eine Mühle und wird dort noch feiner zerrieben. Einen besonders geeigneten Knetapparat haben Werner und Pfleiderer beschrieben. Als Knetvorrichtung dienen hier zwei sich in entgegengesetzter Richtung drehende Schnecken. Der Apparat ist hermetisch verschließbar und kann mit Einfüll- und Ausleervorrichtungen versehen werden.

Zur Verhütung des Saturnismus chronicus, der durch Bleiweiß hervorgerufen wird, hat an Stelle dieses Zinkweiß und in letzter Zeit in England Bleisulfat[65], im Handel unter dem Namen Hannay's Bleiweiß vorkommend, empfohlen. Die Darstellung des letzteren ist

sehr einfach und sollen wenig Gefahren für die Arbeiter damit verbunden sein. Gutes Schwefelbleierz, Bleiglanz, wird durch oxydierendes Rösten in Bleisulfat übergeführt $PbS + 4O = PbSO_4$. Die Oefen stehen im Röhrensystem mit den Verdichtungsräumen in Verbindung, in welchen durch einen kalten Wasserstrom das Bleisulfat als feines weißes Pulver niedergeschlagen wird. Zur vollständigen Oxydation des Schwefelbleies wird Luft in die Oefen geblasen. Das Produkt kommt dann zum Absetzen in größere Behälter und wird nach Beseitigung des Wassers zur Entfernung der Unreinigkeiten mit angesäuertem Wasser gewaschen und zu Kuchen gepreßt. Als besonders geeignet wird das Bleisulfat für Marinezwecke empfohlen, weil es von salzhaltigem Wasser wenig angegriffen werden soll.

Nach unserer Ansicht kann das Bleisulfat das Bleiweiß nicht ersetzen, weil die Deckkraft desselben gegenüber letzterem zu gering ist. Außerdem ruft das Bleisulfat, wie Gusserow[66] nachgewiesen hat, ebenfalls, wenn auch langsamer als Bleiweiß, chronische Bleivergiftung hervor. (Vergl. auch K. B. Lehmann[57, 65]).

Andere Bleiverbindungen.

Von den übrigen Bleiverbindungen sollen hier noch erwähnt werden, 1) das Bleisuperoxyd, das durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure, oder von Bleiacetat mit Chlorkalk hergestellt wird, 2) das Bleiacetat, das durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen wird und 3) das chromsaure Bleioxyd. Letzteres kommt im Handel in drei verschiedenen Arten vor: a) als neutrales Bleichromat (Chromgelb), erhalten durch Fällung einer Lösung von Kaliumbichromat mit Bleiacetat, b) als ein Gemenge von neutralem und basischen Chromat (Chromorange), erhalten durch Fällung von basischem Bleiacetat mit Kaliumbichromat oder durch Kochen von Chromgelb mit Kaliumcarbonat oder Kalkmilch, c) als basisches Bleichromat oder Chromrot (Chromzinnober, österreich. Zinnober), erhalten durch Schmelzen von Salpeter mit Chromgelb.

Ueber die Herstellung dieser Salze finden sich Vorschriften in der Bekanntmachung, betreffend die Einrichtungen und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken vom 12. April 1886, die auf Grund des § 120 Absatz 3 und des § 139a Absatz 1 der Gewerbeordnung durch den Bundesrat erlassen worden sind (S. 732). Die Verwendung dieser Farben ist durch das Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887 (Reichsanzeiger No. 158 vom 9. Juli 1887), geregelt (siehe S. 730). Wir beschränken uns darauf, hier noch einige Punkte hervorzuheben, die uns besonders wichtig erscheinen und durch das Gesetz wohl noch nicht genügend geregelt sind.

Von den oben genannten Bleiverbindungen spielen namentlich das neutrale und das basische Bleichromat (ersteres von der Formel $PbCrO_4$, letzteres von der Formel $PbCrO_4 + Pb[OH]_2$) in der Textilindustrie noch heute eine wichtige Rolle.

Schon früher (S. 713—714) haben wir mitgeteilt, daß durch Garne oder Stoffe, die mit chromsaurem Blei gefärbt waren, Vergiftungen vorgekommen sind. In zwei Abhandlungen von Th. Weyl[12] und K. B.

Lehmann[57] wird nun über die häufige Benutzung des chromsauren Bleies zum Färben von Gebrauchsgegenständen, sowie über die Giftigkeit des chromsauren Bleioxydes, bei dem man eine akute und eine chronische unterscheiden kann, berichtet. Die praktischen Schlußfolgerungen, zu denen Weyl und Lehmann kommen, sind in Kürze die folgenden.

Es wird die Giftigkeit des chromsauren Bleies künftig nicht anders wie die jedes anderen schwer löslichen Bleisalzes zu betrachten sein. Im Interesse der Arbeiter ist die Verwendung des Bleichromats möglichst zu beschränken und bei der Herstellung desselben ist nicht nur das verwendete Kaliumbichromat und Bleiacetat, sondern auch das erhaltene Bleichromat als giftig zu behandeln. Die in Deutschland geltenden gesetzlichen Bestimmungen über die Nichtverwendung des Bleichromats zu Spielwaren sind genügend streng, dagegen ist schweres Bedenken zu erheben gegen die gesetzlich gestattete Verwendung des Bleichromats zum Färben von Tapeten, Möbelstoffen, Kleidern, Garnen und Lunten. Wie Th. Weyl spricht sich auch Lehmann dahin aus, daß die Verwendung des Bleichromats zum Färben von Gespinstfasern, wie in Frankreich, so auch im Deutschen Reiche gesetzlich verboten werden sollte.

Gesetz, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen

vom 5. Juli 1887 (Reichsanzeiger No. 158 vom 9. Juli 1887).

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 2. Zur Aufbewahrung und Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefäße, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1 Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von schwefelsaurem Baryum, Schwerspat, blanc fixe, Barytfarblacken, welche von kohlensaurem Baryum frei sind:

Chromoxyd,
Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen als Metallfarben,
Zinnober,
Zinnoxyd,
Schwefelzinn als Musivgold,
sowie auf alle in Glasmassen oder Emails eingebrannte Farben und auf den äußeren Anstrich von Gefäßen aus wasserdichten Stoffen findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspat, blanc fixe) Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaren (einschließlich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet werden.

Auf die im § 2 Absatz 2 bezeichneten Stoffe sowie auf:
Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel und Gummimasse,
Bleioxyd in Firniß,
Bleiweiß als Bestandteil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur sofern dasselbe nicht ein Gewichtsteil in 100 Gewichtsteilen der Masse übersteigt,
chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Oel oder Lackfarbe,
oder mit Lack oder mit Firnißüberzug,
die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaren, jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnißüberzug verwendet werden,
alle in Glasuren oder Emails eingebrennten Farben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Soweit zur Herstellung von Spielwaren, die in den §§ 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§ 7 und 8 Anwendung.

§ 5 Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§ 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen, bezw. giftfrei nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften in § 4 Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen, oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.
Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixierungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinste oder Gewebe zur Herstellung der in Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, daß sich in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehaltes anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 8. Die Vorschriften des § 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung.
Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im § 1, jedoch sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Maßgabe, daß die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Fußböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- und Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht als konstituierende Bestandteile, sondern nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden läßt, finden die Bestimmungen der §§ 2 bis 9 nicht Anwendung.

§ 11. Auf die Färbung von Pelzwaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung.

§ 12. Mit Geldstrafe bis zu 150 Mark oder mit Haft wird bestraft:
1) wer den Vorschriften der §§ 1—5, 7, 8 und 10 zuwider Nahrungsmittel, Genußmittel oder Gebrauchsgegenstände herstellt, aufbewahrt oder verpackt, oder derartig hergestellte, aufbewahrte oder verpackte Gegenstände gewerbsmäßig verkauft oder feilhält;
2) wer der Vorschrift des § 6 zuwiderhandelt;
3) wer der Vorschrift des § 9 zuwiderhandelt, ingleichen wer Gegenstände, welche dem § 9 zuwider hergestellt sind, gewerbsmäßig verkauft oder feilhält.

§ 13. Neben der im § 12 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der verbotswidrig hergestellten, aufbewahrten, verpackten, verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht.
Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 14. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzbl. S. 145) bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 15. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. Mai 1888 in Kraft; mit demselben Tage tritt die Kaiserliche Verordnung betreffend die Verwendung giftiger Farben, vom 7. Mai 1882 (Reichsgesetzbl. S. 55) außer Kraft.

Urkundlich u. s. w.

Gegeben Bad Ems, den 5. Juli 1887. Wilhelm.
v. Boetticher.

Bekanntmachung, betreffend die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken

vom 12. April 1886.

Auf Grund des § 120 Absatz 3 und des § 139 a Absatz 1 der Gewerbeordnung hat der Bundesrat folgende Vorschriften über die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken erlassen.

§ 1. Sämtliche Arbeitsräume der Anlagen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt werden, müssen geräumig und hoch hergestellt, kräftig ventiliert, feucht und rein gehalten werden. Das Eintreten bleihaltigen Staubes, sowie bleihaltiger Gase und Dämpfe in dieselben muß durch geeignete Vorrichtungen verhindert werden.

§ 2. Staub entwickelnde Apparate müssen an allen Fugen durch dicke Lagen von Filz oder Wollenzeug oder durch Vorrichtungen von gleicher Wirkung so abgedichtet sein, daß das Eindringen des Staubes in den Arbeitsraum verhindert wird. Apparate dieser Art müssen mit Einrichtungen versehen sein, welche eine Spannung der Luft in denselben verhindern. Sie dürfen erst dann geöffnet werden, wenn der in ihnen entwickelte Staub sich abgesetzt hat und völlig abgekühlt ist.

§ 3. Beim Trockenmahlen, Packen, Beschütten und Entleeren der Glätte und Mennigeöfen, beim Mennigebeuteln und bei sonstigen Operationen, bei welchen das Eintreten von Staub in den Arbeitsraum stattfinden kann, muß durch Absaugen und Abführungsvorkehrungen an der Eintrittsstelle die Verbreitung des Staubes in den Arbeitsraum verhindert werden.

§ 4. Arbeitsräume, welche gegen das Eindringen bleihaltigen Staubes oder bleihaltiger Gase und Dämpfe durch die in den §§ 1 und 2 vorgeschriebenen Einrichtungen nicht vollständig geschützt werden können, sind gegen andere Arbeitsräume so abzuschließen, daß in die letzteren Staub, Gase oder Dämpfe nicht eindringen können.

§ 5. Die Innenfläche der Oxydier- und Trockenkammern müssen möglichst glatt und dicht hergestellt sein. Die Oxydierkammern sind während des Behängens und während des Ausnehmens feucht zu halten. Der Inhalt der Oxydierkammern ist, bevor die letzteren nach Beendigung des Oxydationsprozesses zum Zweck des Ausnehmens betreten werden, gründlich zu durchfeuchten und während des Entleerens feucht zu erhalten. Ebenso sind Rohbleiweißvorräte während der Ueberführung nach dem Schlammraum und während des etwaigen Lagerns in demselben feucht zu halten.

Beim Transporte und bei der Verarbeitung nasser Bleifarbenvorräte, namentlich beim Schlemmen und Naßmahlen, ist die Handarbeit durch Anwendung mechanischer Vorrichtungen soweit zu ersetzen, daß das Beschmutzen der Kleider und Hände der dabei beschäftigten Arbeiter auf das möglichst geringe Maß beschränkt wird. Das Auspressen von Bleiweißschlamm darf nur vorgenommen werden, nachdem die in letzterem enthaltenen löslichen Bleisalze vorher ausgefüllt sind.

§ 7. In Anlagen, welche zur Herstellung von Bleifarben und Bleizucker dienen, darf jugendlichen Arbeitern die Beschäftigung und der Aufenthalt nicht gestattet werden. Arbeiterinnen dürfen innerhalb derartiger Anlagen nur in solchen Räumen und nur zu solchen Verrichtungen zugelassen werden, welche sie mit bleiischen Produkten nicht in Berührung bringen.

§ 8. Der Arbeitgeber darf in Räumen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt oder verpackt werden, nur solche Personen zur Beschäftigung zulassen, welche eine Bescheinigung eines approbierten Arztes darüber beibringen, daß sie weder schwächlich, noch mit Lungen-, Nieren- oder Magenleiden oder mit Alkoholismus behaftet sind. Die Bescheinigungen sind zu sammeln, aufzubewahren und dem Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) auf Verlangen vorzulegen.

§ 9. Arbeiter, welche bei ihrer Beschäftigung mit bleiischen Stoffen oder Produkten in Berührung kommen, dürfen innerhalb eines Zeitraumes von 24 Stunden nicht länger als 12 Stunden beschäftigt werden.

§ 10. Der Arbeitgeber hat alle mit bleiischen Stoffen oder Produkten in Berührung kommende Arbeiter mit vollständig deckenden Arbeitskleidern einschließlich einer Mütze zu versehen.

§ 11. Mit Staubentwickelung verbundene Arbeiten, bei welchen der Staub nicht sofort und vollständig abgesaugt wird, darf der Arbeitgeber nur von Arbeitern ausführen lassen, welche Nase und Mund mit Respiratoren oder feuchten Schwämmen bedeckt haben.

§ 12. Arbeiten, bei welchen eine Berührung mit gelösten Bleisalzen stattfindet, darf der Arbeitgeber nur durch Arbeiter ausführen lassen, welche zuvor die Hände entweder eingefettet oder mit undurchlässigen Handschuhen versehen haben.

§ 13. Die in §§ 10, 11, 12 bezeichneten Arbeitskleider, Respiratoren, Schwämme und Handschuhe hat der Arbeitgeber jedem damit zu versehenden Arbeiter in besonderen Exemplaren in ausreichender Zahl und zweckentsprechender Beschaffenheit zu überweisen. Er hat dafür Sorge zu tragen, daß diese Gegenstände stets nur von denjenigen Arbeitern benutzt werden, welchen sie zugewiesen sind, und daß dieselben in bestimmten Zwischenräumen und zwar die Arbeitskleider mindestens jede Woche, die Respiratoren, Mundschwämme und Handschuhe vor jedem Gebrauche gereinigt und während der Zeit, wo sie sich nicht im Gebrauch befinden, an dem für jeden Gegenstand zu bestimmenden Platze aufbewahrt werden.

§ 14. In einem staubfreien Teile der Anlage muß für die Arbeiter ein Wasch- und Ankleideraum und getrennt davon ein Speiseraum vorhanden sein. Beide Räume müssen sauber und staubfrei gehalten sein und während der kalten Jahreszeit geheizt werden. In dem Wasch- und Ankleideraum müssen Gefäße zum Zwecke des Mundausspülens, Seife und Handtücher, sowie Einrichtungen zur Verwahrnng derjenigen gewöhnlichen Kleidungsstücke, welche vor Beginn der Arbeit abgelegt werden, in ausreichender Menge vorhanden sein. In dem Speiseraum oder an einer anderen geeigneten Stelle müssen sich Vorrichtungen zum Erwärmen von Speisen befinden. Arbeitgeber, welche 5 oder mehr Arbeiter beschäftigen, haben diesen wenigstens einmal wöchentlich Gelegenheit zu geben, ein warmes Bad zu nehmen.

§ 15. Der Arbeitgeber hat die Ueberwachung des Gesundheitszustandes der von ihm beschäftigten Arbeiter einem dem Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) namhaft zu machenden approbierten Arzte zu übertragen, welcher monatlich mindestens einmal eine Untersuchung der Arbeiter vorzunehmen und den Arbeitgeber von jedem Falle einer ermittelten Bleikrankheit in Kenntnis zu setzen hat. Der Arbeitgeber darf Arbeiter, bei welchen eine Bleikrankheit ermittelt ist, zu Beschäftigungen, bei welchen sie mit bleiischen Stoffen oder Materialien in Berührung kommen, bis zu ihrer völligen Genesung nicht zulassen.

§ 16. Der Arbeitgeber ist verpflichtet, ein Krankenbuch zu führen oder unter seiner Verantwortung für die Vollständigkeit und Richtigkeit der Einträge durch den mit der Ueberwachung des Gesundheitszustandes der Arbeiter beauftragten Arzt oder durch einen Betriebsbeamten führen zu lassen. Das Krankenbuch muß enthalten: 1) den Namen dessen, welcher das Buch führt; 2) den Namen des mit der Ueberwachung des Gesundheitszustandes der Arbeiter beauftragten Arztes; 3) den Namen der erkrankten Arbeiter; 4) die Art der Erkrankung und die vorhergegangene Beschäftigung; 5) den Tag der Erkrankung; 6) den Tag der Genesung oder, wenn der Erkrankte nicht wieder in Arbeit getreten ist, den Tag der Entlassung. Das Krankenbuch ist dem Aufsichtsbeamten, sowie dem zuständigen Medizinalbeamten auf Verlangen vorzulegen.

§ 17. Der Arbeitgeber hat eine Fabrikordnung zu erlassen, welche außer einer Anweisung hinsichtlich des Gebrauches der in den §§ 10, 11, 12 bezeichneten Gegenstände folgende Vorschriften enthalten muß: 1) die Arbeiter dürfen Branntwein, Bier und andere geistige Getränke nicht mit in die Anlage bringen; 2) die Arbeiter dürfen Nahrungsmittel nicht in die Arbeitsräume mitnehmen, dieselben vielmehr nur im Speiseraum aufbewahren. Das Einnehmen der Mahlzeiten ist ihnen, sofern es nicht außerhalb der Anlage stattfindet, nur im Speiseraum gestattet; 3) die Arbeiter haben die Arbeitskleider, Respiratoren, Mundschwämme und Handschuhe in denjenigen Arbeitsräumen und bei denjenigen Arbeiten, für welche von dem Betriebsunternehmer vorgeschrieben ist, zu benutzen; 4) die Arbeiter dürfen erst dann den Speiseraum betreten, Mahlzeiten einnehmen oder die Fabrik verlassen, wenn sie zuvor die Arbeitskleider abgelegt, die Haare vom Staube gereinigt, Hände und Gesicht sorgfältig gewaschen, die Nase gereinigt und den Mund ausgespült haben.

§ 18. In jedem Arbeitsraum, sowie in dem Ankleide- und dem Speiseraum muß eine Abschrift oder ein Abdruck der §§ 1–17 dieser Vorschriften und der Fabrikordnung an einer in die Augen fallenden Stelle aushängen. Jeder neu eintretende Arbeiter ist, bevor er zur Beschäftigung zugelassen wird, zur Befolgung der Fabrikordnung bei Vermeidung der ohne vorhergehenden Kündigung eintretenden Entlassung zu verpflichten. Der Betriebsunternehmer ist für die Handhabung der Fabrikordnung verantwortlich und verpflichtet, Arbeiter, welche derselben wiederholt zuwiderhandeln, aus der Arbeit zu entlassen.

§ 19. Neue Anlagen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt werden sollen, dürfen erst in Betrieb gesetzt werden, nachdem ihre Errichtung dem zuständigen Aufsichtsbeamten (§ 139b der Gewerbeordnung) angezeigt ist. Der letztere hat nach Empfang dieser Anzeige schleunigst durch persönliche Revision festzustellen, ob die Einrichtung der Anlage den erlassenen Vorschriften entspricht.

§ 20. Im Falle der Zuwiderhandlung gegen die §§ 1—19 dieser Vorschriften kann die Polizeibehörde die Einstellung des Betriebes bis zur Herstellung des vorschriftsmäßigen Zustandes anordnen.

§ 21. Auf Anlagen, welche zur Zeit des Erlasses dieser Vorschriften im Betrieb stehen, finden die §§ 1—4, § 5 Absatz 1, § 6 Absatz 1, § 14 erst vom 1. Januar 1887 an Anwendung. Für solche Anlagen können Ausnahmen von den in Abs. 1 bezeichneten Vorschriften durch den Bundesrat zugelassen werden, wenn nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen ist, daß durch die vorhandenen Einrichtungen ein gefahrloser Betrieb sichergestellt ist.

Berlin, d. 12. April 1886. Der Reichskanzler.
In Vertr. v. Boetticher.

Die Bekanntmachung, betreffend die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken vom 8. Juli 1893[58] entspricht im wesentlichen den vorstehend angegebenen Vorschriften vom 12. April 1886.

Entwurf einer Bekanntmachung betr. die Einrichtung und den Betrieb von Buchdruckereien und Schriftgiefsereien.

Der dem Bundesrat durch den Reichskanzler zugegangene Entwurf einer Bekanntmachung, betr. die Einrichtung und den Betrieb der Buchdruckereien und Schriftgiefsereien, bestimmt auf Grund des § 120e der Gewerbeordnung:

Für diejenigen Räume, in welchen Personen mit dem Setzen von Lettern oder mit der Herstellung von Lettern oder Stereotypenplatten beschäftigt werden, finden folgende Vorschriften Anwendung: 1) Der Fufsboden der Arbeitsräume darf nicht tiefer als einen halben Meter unter dem ihn umgebenden Erdboden liegen. Unter dem Dach liegende Räume dürfen nur dann benutzt werden, wenn das Dach mit gerohrter und verputzter Verschalung versehen ist. 2) Die Räume müssen mindestens 3 m hoch und mit Fenstern versehen sein, welche nach Zahl und Gröfse ausreichen, um für alle Arbeitsstellen hinreichendes Licht zu gewähren. Die Fenster müssen so eingerichtet sein, dafs sie zum Zweck der Lüftung ausreichend geöffnet werden können. Arbeitsräume mit schräglaufender Decke dürfen an keiner Stelle weniger als $1^1/_2$ m und im Durchschnitt nicht unter 3 m Höhe haben. 4) Die Zahl der in diesen Räumen beschäftigten Personen mufs so bemessen sein, dafs auf jede derselben mindestens 15 cbm Luftraum entfallen. 4) Die Räume müssen mit einem dichten und festen Fufsboden versehen sein, der eine leichte Beseitigung des Staubes auf feuchtem Wege gestattet. Hölzerne Fufsböden müssen glatt gehobelt und geölt oder auf andere Weise, z. B. durch einen zusammenhängenden Linoleumbelag, gegen das Eindringen der Nässe geschützt sein. Die Wände und Decken müssen mindestens einmal jährlich mit einem frischen Kalkanstrich oder mindestens alle 5 Jahre mit einem frischen Oelfarbenanstrich versehen werden; der Oelfarbenanstrich mufs mindestens einmal jährlich mit warmem Wasser und Seife abgewaschen werden. Die Setzerpulte und die Regale für die Letternkasten müssen entweder ringsum dichtschliefsend auf dem Fufsboden aufsitzen, sodafs sich unter denselben kein Staub ansammeln kann, oder mit so hohen Füfsen versehen sein, dafs die Reinigung des Fufsbodens auch unter den Pulten und Schriftregalen bequem ausgeführt werden kann. 5) Die Arbeitsräume sind täglich mindestens einmal gründlich zu lüften. Ferner ist dafür Sorge zu tragen, dafs in ihnen ein ausreichender Luftwechsel während der Arbeitszeit stattfindet. 6) Die Schmelzkessel- und Giefspfannen für das Lettern- und Stereotypenmetall sind mit gut ziehenden, ins Freie oder in einen Schornstein mündenden Abzugsvorrichtungen (Fang-

trichtern) für entstehende Dämpfe zu überdecken. Das Legieren des Metalls und das Ausschmelzen der sog. Krätze darf nur aufserhalb der sonstigen Arbeitsräume oder in letzteren nach Entfernung der sonstigen Arbeiter erfolgen. 7) Die Räume und deren Einrichtungen, insbesondere auch Wände, Gesimse, Regale und Letternkasten, sind zweimal im Jahre gründlich zu reinigen; die Fufsböden sind täglich auf feuchtem Wege vom Staub zu befreien. 8) Die Letternkasten sind, bevor sie in Gebrauch genommen werden und solange sie in Benutzung stehen, nach Bedarf zu reinigen. Das Ausblasen der Kasten darf nur mittels eines Blasebalges im Freien stattfinden und jugendlichen Arbeitern nicht übertragen werden. 9) In den Arbeitsräumen sind mit Wasser gefüllte und täglich zu reinigende Spucknäpfe, und zwar mindestens einer für je 5 Personen, aufzustellen. Das Ausspucken auf den Fufsboden ist von den Arbeitgebern zu untersagen.

Dann folgen Bestimmungen über Wascheinrichtungen. Die Arbeitgeber haben mit Strenge darauf zu halten, dafs die Arbeiter jedesmal, bevor sie Nahrungsmittel innerhalb des Betriebes zu sich nehmen oder den Betrieb verlassen, von der vorhandenen Waschgelegenheit Gebrauch machen; ferner über Aufbewahrung der Kleider aufserhalb der Arbeitsräume.

In jedem Arbeitsraum ist ein von der Ortspolizeibehörde zur Bestätigung der Richtigkeit seines Inhalts unterzeichneter Aushang anzubringen, aus dem ersichtlich ist: a) die Die Länge, Breite und Höhe des Raumes; b) der Inhalt des Luftraums in Kubikmetern; c) die Zahl der Arbeiter, die demnach in dem Arbeitsraum beschäftigt werden darf. Ferner ist in jedem Arbeitsraum eine Tafel auszuhängen, die in deutlicher Schrift die Bestimmungen unter 1 wiedergiebt. 3) Für die ersten 10 Jahre nach dem Erlafs dieser Bekanntmachung können auf Antrag des Unternehmers Abweichungen von den Vorschriften unter 1, Ziffer 1—3, durch die höhere Verwaltungsbehörde zugelassen werden. Jedoch darf für die Arbeitsräume eine geringere als die unter 1 Ziffer 2 bezeichnete Höhe nur dann zugelassen werden, wenn jedem Arbeiter ein Luftraum von mehr als je 15 cbm gewährt wird. Ein geringerer Luftraum als je 15 cbm darf nur bis zur Grenze von je 12 cbm und nur unter der Bedingung zugelassen werden, dafs durch künstliche Ventilation für regelmäfsige Lufterneuerung ausreichend gesorgt und die künstliche Beleuchtung so eingerichtet ist, dafs weder strahlende Wärme noch die Arbeiter belästigende Verbrennungsprodukte in die Arbeitsräume gelangen. 4) Die vorstehenden Bestimmungen treten für neu zu errichtende Anlagen sofort in Kraft. Für Anlagen, die zur Zeit des Erlasses dieser Bestimmungen bereits im Betriebe sind, treten die Vorschriften unter 1, Ziffer 5, Satz 1, sowie Ziffer 7—9 sofort, die übrigen Vorschriften mit Ablauf von 6 Monaten nach dem Tage ihrer Verkündigung in Kraft.

1) **Tanquerel des Planches**, *Maladies du plomb.*, *Paris* 1839.
2*a*) *Ormond poisoning occuring of steal*, *Brit. med. Journ.* 1294, 1. *July* 1893.
2*b*) **Napias**, *Rev. d' Hyg.* (1883) 197.
3) **Smith**, *Brit. med. Journ.* (1882).
4) **Wallenberg**, *Centr. f. allg. Gesundheitspfl.* (1882) 10.
5) **Naunyn** *in Ziemssen's Handb. d. Intoxikationen*, 15. *Bd.*
6) *Amtl. Jahresb. d. m. d. Beaufs. d. Fabr. betr. Beamten* (1892) 257 *daselbst* 1895.
7) **Dingler**, 284. *Bd.* 300.
8) **Duguet**, *Rev. d'hyg.* (1888) 124.
9) **Duguet**, *Gaz. Hôp.* (1885) *No.* 11.
10) **Schuler**, *D. Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspfl.* (1885) 17. *Bd.* 274.
11) **Fleury**, *Rév. d' hyg.* (1885) 285.
12) **Smith**, *Glasgow. med. Journ.*, *April* 1885, 345. — **Weyl**, *Zeitschr. f. Hyg.* (1889) 6. *Bd.* 369, 544. — **Lancereaux**, *Ann. d' hyg.* (2) 44. *Bd.* — **Carry**, *Lyon méd.* (1888) 57. *Bd.* 77. *Daselbst* (1894) *No.* 8, 269. — **Schuchardt** *u.* **Wehling**, *Thür. Korrespondenzbl.* (1893) 145.
13) **J. J. Reese**, *Med. News* (1887) 51. *Bd.* 229, *vgl. auch daselbst* 676. — **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* 17. *Bd.* 336.
14) **F. Schuler**, *Correspbl. f. Schweiz. Aerzte*, 22. *Bd.* (1892). — **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* 17. *Bd.* 316.
15) *Amtl. Jahresber. d. m. Beaufs. d. Fabr. betr. Beamt.* (1889) 228.
16) **Brown**, *Practit.* (1884) 33. *Bd.* 396.
17) **Thome**, *Pract.*, *Dec.* 1885.
18) **Wolffhügel**, *Arb. K. Gesundheitsamt* (1887) 2. *Bd.* 1.
19) **Van Hove**, *Bull. méd. de Gand* (1889) 151.
20) **Hirt**, *Gewerbekrankheiten*, *in Ziemssen's Handb. d. spez. Pathologie u. Therapie*, 1. *Bd.* 2. *T.*

98; **Naunyn**, *daselbst Bd.* 15, *sowie* **Panienski**, *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. N. F.* 53. *Bd.* 2. *H. u.* 3. *Folge* 1. *Bd.* 1. *u.* 2. *H.*

21) **Stewart**, *Amer. med. News*, 18. *Juni*, 27. *Aug.* 1886, 26. *Jan.* 1889.

22*a*) **Eulenburg**, *Real-Encyklop. Jahrb.* 3. *Bd.* 114.

22*b*) **Naunyn** *in Ziemssen's Handb.* 160. — **Didièrjean**, *Compt. rendus*, 70. *Bd.* 1076, *Mai* 1870 *u.* **Dingler** (1870) 197. *Bd.* 93.

23) *Gaz. des hôp.* (1892) *No.* 128.

24) *Gaz. méd. de Paris* (1892) *No.* 52, 618.

25) **Eulenburg**, *Real-Encyklop. Jahrb.* 3. *Bd.* 117.

26) **Panienski**, *Viertelj. f. gerichtl. Med. u. öffent. Sanitätswesen, N. F.* 53. *Bd.* 2. *H. u.* 3. *Folge*, 1. *Bd.* 1. *u.* 2. *H.*

27) **Géradins**, *Rev. d'hyg.* 12. *Bd.* 516, *auch Bleiindustrie, Suppl. z. Viertelj. f. öff. Gesdhtspfl.* (1890), 328.

28*a*) *Amtl. Jahresb. d. m. d. Beaufs. d. Fabr. betr. Beamten* (1888) 192.

28*b*) *Vgl. dies. Handb.* 8. *Bd.* 17 *f.*

29*a*) *Amtl. Jahresb. d. m. d. Beaufs. d. Fabr. betr. Beamten* (1887) 197.

29*b*) *Vgl. dies. Hdbch. Allgem. Gewerbehyg.* 8. *Bd.* 45 *f.* 190 *f.*

30) **Hirt**, *Handb. d. Hyg. u. Gewerbekrankh., Leipzig* 1882, 106.

31) **Albrecht**, *Die Berufskrankh. d. Buchdrucker. Jahrb. f. Gesetzgeb., Verwalt. u. Volkswirtschaft im Deutsch. Reiche, Leipzig* 1891, 2. *Heft, Auszug in Eulenburg's Jahrb.* 2. *Bd.* 54, *vgl.* **Sommerfeld**, *Die Lungenschwindsucht der Arbeiter, Berlin* 1895.

32) **De Neufville**, *Lebensdauer u. Todesursachen* 22 *versch. Stände u. Gewerbe, Frankfurt a. M.* 1855.

33) **Van Holsbeck**, *Ueber die Krankh. d. in d. Buchdruckereien zu Brüssel beschäft. Arbeiter, Journ. de Bruxelles* (1858).

34) **Hirt**, *Die Krankh. der Arbeiter, Breslau* 1871.

35) **Stumpf**, *Berufskrankh. der Schriftgieſser und Buchdrucker, Arch. f. Heilk.* (1875).

36*a*) **Schuler** *u.* **Burckhardt**, *Ueber die Gesundheitsverhältnisse der Fabrikbevölkerung in der Schweiz, Aarau* 1889.

36*b*) *Vgl. dies. Handb.* 8. *Bd., Allgem. Gewerbehyg.* 44.

37*a*) **Graham**, **Müller** *u.* **Hofmann**, *Chemic. soc. Qu. Journ.*, 43. *Bd.* 75. — *Jahresber. d. Chemie* (1851) 651. — **Nevin's** *Chem. Centralbl.* (1851) 608. — **Noad**, *Jahresber. d. Chemie* (1851) 661. — **J. Smith**, *Chem. Centralbl.* (1851) 686 (1861) 943. — **Horsford**, *Jahresber. d. Chemie* (1849) 629. — **Medlock**, *Jahrb. f. prakt. Chemie*, 73. *Bd.* 277. — **Calvart** *u.* **Johnson**, *Wagner's Jahresber.* (1866) 74. — **Kersting**, *Dingler* 169. *Bd.* 183. — **Varentrapp**, *das.* 175. *Bd.* 286. — **Stahlmann**, *das.* 180. *Bd.* 260. — **Lermer**, *das.* 167. *Bd.* 348. — **Böttiger**, *Jahresber. d. phys. Ver. in Frankfurt* (1865—66) 58. — **Pettenkofer**, *Chem. Centralbl.* (1865) 892.

37*b*) *Ber. über den international. Kongr. f. Hyg., Wien.* — **Marquard**, *Ber. d. f. Vereing. d. fränkisch. Ver. bayer. Vertreter d. angew. Chemie* (1887). — **Pullmann**, *D. Vierteljahrsschr. f. öff. Gesdhtspfl.* 19. *Bd.* 255. — **Odling**, *Gesundheits-Ingenieur*, 10. *Bd.* 402. — **v. Knorre**, *das.* 162. — **Pouchet**, *Recueil des trav. du comité consult. d'hyg. de France*, 16. *Bd.* 289. — **Wolffhügel**, *Arb. aus d. Kais. Gesundheitsamte*, 2. *Bd. H.* 3—5. — **Carnelly** *u.* **Frew** *u.* **Herzberg**, *Chem. Ztg.* (1888) 62. — **Heyer**, *Ursache u. Beseitig. d. Bleiangriffes durch Leitungswasser* (1888). — **Müller**, *Journ. f. prakt Chemie.*

37*c*) **Mercier**, *in Muspratt, Handb. der theoret., prakt. u. analyt. Chem.* 2. *Aufl.* 1. *Bd.* 1255.

38) *Berichte der k. k. österr. Gewerbeinspektoren* (1891), *sowie Chemikerztg.* (1892) 675.

39) **Leyendecker**, *Abhandl. über die nachteil. Einwirk. des Bleies auf d. Gesundh. d. Arbeiter, Hygieneausstell. in Berlin* 1883.

40) **E. V. Gartner**, *D. R. P.* 25 239.

41) **Kirberg**, *D. R. P.* 27 398.

42) **Löwe**, *D. R. P.* 43 307.

43) **E. W. Dahl**, *D. R. P.* 64 183.

44) **J. N. Zeitler**, *D. R. P.* 61 237.

45) **Bischof**, *D. R. P.* 56 517.

46) **M. Roth** *u.* **G. Sylvester**, *Nordamerik. Pat.* 292 119.

47*a*) **Steven's** *Verfahren, Elektrotech. Zeitschr.* (1892) 442.

47*b*) **J. Hermann**, *Jahresber. d. chem. Technologie* (1893) 468; *D. R. P.* 68 330.

48) **Pütsch**, *Sicherung der Arbeiter* 144; *D. R. P.* 68 145.

49*a*) **Horn**, *D. R. P.* 19 401.

49*b*) *Vgl. dies. Handb., Allgem. Gewerbehyg.* 8. *Bd.* 183 *f.*

50) **Kirberg**, *D. R. P.* 28 528.

51) **Fischer's** *Jahrb. d. chem. Technolog.* (1889) 580.

52) *Amtl. Ber. d. m. d. Beaufs. d. Fabr. betr. Beamten* (1879) 234.

53) **Neuerburg**, *Dingler* 229. *Bd.* 33.

54) **Leyendecker** *s. oben* 39).
55) **Büsing**, *Dingler* 224. *Bd.* 293.
56) **Büsing**, *Dingler* 237. *Bd.* 247.
57) **Lehmann**, *Arch. f. Hyg.* (1893) 16. *Bd.* 315. *Hyg. Rdsch.* 1896.
58) **Wagner-Fischer**, *Jahresber. der chem. Technologie* (1893) 504.
59) **Roberts**, *Poisoning from home made wines*, *Brit. med. Journ.* (1893) 1291.
60) **William Freeman**, *Poisoning from tea*, *Lancet* 1. *Nov.* 1893, 1185; *daselbst* 24. *Sept.* 1894, 739.
61) **Poppe**, *Brit. med. Journ.* 1. *July* 1893, 1294.
62) **Goetze**, *Die Bleivergiftung, die Unzulänglichkeit der anatomischen Untersuchung des Nervensystems und der Notwendigkeit einer chem. Analyse des Nervenstoffwechsels und der Nervensubstanz*, *Verhandl. d. Med.-phys. Gesellsch. Würzburg* 1893 *No.* 8.
63) **Devic** *and* **Chatin**, *Traitement de la colique du plomb par antipyrine*, *Lyon méd.*, *Oct.* 1892.
64) **Combemale**, *Contribution à l'étude de traitement de la colique saturnine pas l'huile d'olive*, *Gaz. méd. Paris* 1893 *No.* 38, 446.
65) *Non poisonous white lead*, *Lancet* 1. *April* 1893, 747. — **K. B. Lehmann**, *Hyg. Rdsch.* 1896.
66) **Gusserow**, *Arch. f. Anat. u. Path.* 21; *auch* **Naunyn**, *Ziemssen's Handb. d. spez. Path. u. Ther. Leipzig* 1880, 256.

17. Kupfer.

Bei der Verarbeitung des metallischen Kupfers, sowie bei der Herstellung von Kupferpräparaten kommen im allgemeinen selten Erkrankungen der betreffenden Arbeiter vor. Von den meisten Forschern wird deshalb auch die Existenz der sog. chronischen Kupfervergiftungen, welche durch die dauernde Einführung kleiner Mengen von Kupfer entstehen sollen, bestritten. Nach eingehenden Untersuchungen von A. Houlés und de Pietra-Santa[1] führt die beständige Einatmung von mit Kupferstaub imprägnierter Luft zu keinerlei durch Kupfer bedingten krankhaften Erscheinungen verleiht aber auch keine specielle Immunität gegen Krankheiten, wie Cholera, Typhus u. s. w. Die neueren Untersuchungen und Erfahrungen lehren vielmehr, daß die vermeintliche Kupferkolik nur bei Arbeitern vorkommt, welche mit Blei oder bleihaltigem Zinn und Kupfer beschäftigt waren, sodaß das Blei wohl als die Ursache der Erkrankungen anzusehen ist, besonders bei Massenerkrankungen nach dem Genusse von Speisen, die in verzinnten bleihaltigen Kupfergefäßen bereitet waren.

Die Kupferkolik, wie sie von Debois de Rochefort, Combalusier, Blandet und Corrigan[2] beobachtet wurde, ist eine kurz dauernde, schnell vorübergehende akute Vergiftung. Dieselbe äußert sich durch Erbrechen und ist allen Aerzten geläufig, welche das schwefelsaure Kupfer als Brechmittel verordnen. Sie wird, wie Hirt[4] hervorhebt, sehr selten bei den Kupferarbeitern beobachtet. Auch die Katarrhe und asthmatische Beschwerden, die bei jenen Arbeitern zuweilen vorkommen, sind auf den eingeatmeten, die Luftwege reizenden Kupferstaub zurückzuführen.

Die von Clapton[5] beobachtete Färbung am Zahnfleischrande rührt von den am Zahnfleisch und an den Zähnen sich ansetzenden Kupferteilchen her, welche durch die chemische Einwirkung der Mundsekrete eine grünliche oder bläuliche Färbung annehmen, während das Zahnfleisch infolge chronischer Entzündung rot gefärbt erscheint.

Auch die von Latimer[6] beschriebene Affektion, die sog. Kupferbrust, die bei Kupfer- und Messingarbeitern zuweilen auftritt und sich als Bronchialleiden mit Emphysem oder als interstitielle Pneu-

monie charakterisiert, soll durch das Einatmen von Gasen oder Staub hervorgerufen werden.

Manche der der Kupferdyskrasie zugeschriebenen Erscheinungen, wie Muskelzittern, Krämpfe, Hyperästhesien rühren vielmehr von Blei oder anderen Metallen her, mit denen die Arbeiter zugleich beschäftigt sind.

Daß die Bereitung der Speisen in kupfernen Gefäßen ohne Schaden erfolgen kann, ist in dies. Handb. 3. Bd. 348 u. 362 auseinandergesetzt. Vergl. auch die S. 741 unter [7], [8], [9] und [10a] aufgeführte Litteratur.

Bei der Verarbeitung des Kupfers zu Legierungen, wie Messing (Gelbguß), Weißguß, Rotguß, Bronze, Neusilber oder Argentan, Blattgold kommen weniger schädliche Einwirkungen auf die Arbeiter vor, da man die Tiegelöfen oder Windöfen, in denen das Schmelzen geschieht, meistens mit einem Blechmantel umgiebt, der in den Schornstein führt. Die Arbeiter leiden daher auch nur sehr selten an dem beim Zink (S. 755) beschriebenen Messinggießfieber.

Eine große Belästigung der Arbeiter, die zu Staubinhalationskrankheiten führt, findet namentlich bei der Herstellung von Formen für Gußstücke statt. Besonders ruft das Bestreuen der fertigen Formen mit dem sog. Scheidepulver (einer Mischung von feinem Sand mit Ruß oder Kohlenpulver), eine große Staubentwickelung hervor.

Das Mahlen und Sieben bei der Herstellung der Formmasse und des Scheidepulvers darf nur in gut geschlossenen Apparaten geschehen. Hierbei können modifizierte Apparate, wie bei der Darstellung von Bleiweiß (S. 726), in Anwendung kommen. Das Tragen von Respiratoren wird leider, weil zu lästig, von den Arbeitern nicht beachtet.

In gesundheitlicher Hinsicht verdient die Operation des Beizens und Putzens des Messingbleches, Drahtes, sowie der Messinggegenstände noch einige Beachtung. Gewöhnliche Messingbleche werden, um sie von der äußeren schwarzen Schicht von Kupferoxyd zu befreien, in verdünnte Schwefelsäure oder saure Mutterlauge gelegt und dann noch durch Schaben mit einem Messer, dessen Scheide nach einer Seite umgebogen ist, blank gemacht. An manchen Orten wird auch das Blankmachen durch trockenes Abschleifen auf einer Schmirgelscheibe bewirkt. Die letztere Operation muß als sehr gesundheitsschädlich bezeichnet werden, da sich feiner Messing- sowie auch Schmirgelstaub massenhaft entwickelt.

Das Beizen und Gelbbrennen der übrigen Messinggegenstände geschieht mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure; der Salpetersäure wird zur Entwickelung von salpetriger Säure zuweilen etwas Ruß oder Schnupftabak zugesetzt. — Zu beobachten ist bei diesen Operationen, daß die Säuren, wenn Schwefel- und Salzsäure verwendet wird, arsenfrei sein müssen, damit sich kein Arsenwasserstoff entwickelt. Das Beizen in Salpetersäure muß, da sich dabei salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Salpetersäure selbst verflüchtigt, in gut ventilierten Räumen oder noch besser in offenen Hallen geschehen [10b].

Die beim Beizen, Putzen und Gelbbrennen des Messings entstehenden Abwässer müssen, bevor sie den öffentlichen Wasserläufen zugeführt werden können, unschädlich gemacht werden. Dies

wird am leichtesten in der Weise zu bewerkstelligen sein, daß man diese Abwässer mit Kalkhydrat oder Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die noch freien Säuren werden auf diese Weise neutralisiert. Freie Schwefelsäure wird zum größten Teil in Form von Gips ausgefällt, mit dem die Hydroxyde von Kupfer, Zink u. s. w. als flockige Niederschläge ausfallen. Nach Trennung des Niederschlags von der Flüssigkeit, was durch Absitzenlassen, besser aber durch Filtration geschieht, können die vorher zweckmäßig mit der 6—8-fachen Menge gewöhnlichen Wassers verdünnten Flüssigkeiten in die öffentlichen Wasserläufe abgelassen werden. Die Verdünnung wird sich besonders dort empfehlen, wo Salz- und Salpetersäure angewendet werden, da diese mit Kalk lösliche Salze bilden.

Die Darstellung des Blattgoldes geschieht in der Weise, daß man dünnes Messingblech zwischen Pergamentblättern bis zur gewünschten Dünne ausschlägt. Gesundheitsschädlich für die Arbeiter ist das Einstäuben mit Gips während des Schlagens sowie das Zerbröckeln und Verstauben des Goldschlägerhäutchens und beim Verpacken das Einstäuben mit Eisenoxyd und das Verstäuben des Goldschaumes selbst.

Die Vorsichtsmaßregeln dabei sind dieselben, wie die zur Verhütung von Staubinhalationskrankheiten sonst zur Anwendung kommenden[17].

Zur Herstellung der Bronzepulver, die früher hauptsächlich aus den Abfällen der Fabrikation des unechten Goldschaumes geschah, verwendet man in neuerer Zeit besondere Metallkompositionen, die zu dünnen Blättchen ausgeschlagen und dann pulverisiert werden. Die dabei vorkommenden Operationen, das Reiben, Pulverisieren oder Mahlen, Separieren, Trocknen und Verpacken sind mit mehr oder weniger Staubentwickelung verknüpft. Der Staub muß durch geeignete Vorrichtungen an den Entstehungsstellen abgesaugt, die Arbeiter müssen vor dem Einatmen desselben durch Respiratoren geschützt werden.

Ueber die gesundheitsschädlichen Einwirkungen des Bronzestaubes gehen die Ansichten auseinander. Nach Kerschensteiner[11] gilt die Beschäftigung in den Bronzefabriken als durchaus nicht gefährlich. Lungenschwindsucht soll bei den in den Bronzefabriken beschäftigten Arbeitern nicht häufiger vorkommen als bei anderen Arbeitern. Kerschensteiner erklärt die geringe schädliche Wirkung des Bronzestaubes dadurch, daß er annimmt, die feinen Metallteilchen seien von Gummi, das beim Pulverisieren zugesetzt wird, umhüllt. Auch in den Jahresberichten der Fabrikinspektoren hält der Referent für Fürth und Nürnberg[12] den Bronzestaub nicht für gefährlich, dagegen sehen Hirt[13] und Merkel[14a] ihn als gefährlich für die Gesundheit der Arbeiter an. Es scheint uns, daß der Staub für die Atmungsorgane nicht gefährlicher wie anderer Staub ist, und daß er wenig giftige Eigenschaften haben muß; sonst müßten mehr Berufserkrankungen bei Arbeitern in Bronzefabriken vorkommen, da dieser Metallstaub häufig mit Speisen oder auf andere Weise in den Verdauungskanal gelangt.

Nach Villaret[14b] scheint Kupferstaub auch in Form von Salzen mechanisch nicht besonders schädlich zu wirken; auch bei der Grünspanfabrikation beschäftigte Arbeiter spürten nur bei Beginn der Arbeit Reizung der Schleimhaut der Atemwege.

Reizender wirkt der Messingstaub, der beim Abfeilen der Gußnähte bei Messinggußstücken und beim Polieren dieser entsteht; desgleichen wirkt Bronzestaub reizend auf die Atmungsorgane ein, besonders in der Tapetenindustrie bei der Herstellung von Goldtapeten, wobei das Bronzepulver auf mit Leinölfirnis bestrichenes Papier aufgestreut wird. Der Bronzestaub besteht, wie das Mikroskop zeigt, aus scharfen, eckigen Teilchen; derselbe verursacht chronische Nasenentzündung und oberflächliche Geschwüre der Nasenschleimhaut[14c].

Kupferverbindungen.

Die Herstellung des Kupfervitriols $CuSO + 5H_2O$ geschieht durch Lösen von Kupferspänen in konzentrierter oder verdünnter Schwefelsäure oder durch Auslaugen von gerösteten Kupferkiesen. Häufig wird der Kupfervitriol auch beim Affinieren des Silbers als Nebenprodukt gewonnen.

Wird der Kupfervitriol durch Lösen von Kupfer in Schwefelsäure oder als Nebenprodukt beim Affinieren des Silbers dargestellt, so entwickelt sich schweflige Säure, welche durch Exhaustoren, Absorption u. s. w. unschädlich gemacht werden muß.

Beim Verpacken und Sieben tritt eine Staubentwickelung auf, die eine Reizung der Schleimhäute und katarrhalische Affektionen sowie Augenentzündungen hervorrufen kann.

Grünspan, essigsaures Kupfer $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$.

Man unterscheidet den neutralen und den basischen Grünspan; der letztere kommt wieder in zwei Sorten vor: als blauer französischer und als grüner deutscher.

Die Darstellung des neutralen Grünspanes geschieht meistens durch Versetzen des basischen mit einem Ueberschusse von Essigsäure, seltener durch Umsetzen von Kupfervitriol mit essigsauren Salzen oder durch Auflösen von Kupfer in Essigsäure. Die Darstellung des basischen blauen französischen Grünspans geschieht vermittelst Weintrestern und metallischem Kupfer, welche Stoffe in Fässern oder weiten Töpfen in geheizten Räumen miteinander in Berührung gebracht werden. Die aus den Fässern oder Töpfen kommenden, mit einer dünnen grünen Krystallschicht überzogenen Kupferplatten werden getrocknet, dann noch in schwachen Wein oder Weinessig eingetaucht und nach jedesmaligem Eintauchen trocknen gelassen. Die hellblaue Kruste wird mit dem Messer abgekratzt, der Teig in Wasser geknetet und dann in weißgaren Lederbeuteln gepreßt und an der Sonne getrocknet. Als gesundheitsschädliche Operationen bei der Grünspanfabrikation sind besonders das Pulverisieren, Verpacken, überhaupt alle diejenigen Operationen zu verzeichnen, bei welchen Verstaubung stattfinden kann. Der Grünspanstaub wirkt reizend auf die Schleimhäute, besonders auf die der Augen, und veranlaßt daher leicht Augenentzündungen. Bei denjenigen Operationen, bei welchen Staubentwickelung stattfindet, müssen sich die Arbeiter durch Tragen von Respiratoren und nassen Schwämmen, sowie von dicht anliegenden Schutzbrillen, welche das Eindringen des Staubes in die Augen verhüten, schützen.

Pécholier und Saintpierre[15] haben niemals schädliche Einwirkungen des Grünspans auf die mit der Herstellung desselben beschäftigten Arbeiter beobachtet.

Außer dem Grünspan werden noch folgende Kupfersalze als Farben benutzt: Bremerblau, ein basisches Kupfersalz, das durch Fällung einer Lösung von Kupferchlorid mit Kalkmilch und Verreiben des entstehenden Niederschlages mit Kalilauge gebildet wird; Casselmann's Grün, durch Vermischen siedend heißer Lösungen von Kupfervitriol und Natriumacetat als grüner Niederschlag erhalten; Gentele's Grün, durch Fällen von Kupfervitriol mit zinnsaurem Natrium dargestellt, und arsenigsaures Kupfer, das zu einer Reihe von Farben verwendet wird, die wir bei den Arsenverbindungen (S. 748) besprechen. Das in der Textilindustrie verwendete ölsaure Kupferoxyd (Giftgrün) hat nach Schuler[16] keine nachteiligen Wirkungen auf die betreffenden Arbeiter; die bei der Verwendung dieser Farbe beobachteten schädlichen Wirkungen rühren von Terpentinöldämpfen her, das bei der Herstellung des Giftgrüns angewandt wird.

Unsere Kenntnisse über die Wirkung des Kupfers und seiner Salze auf den tierischen und menschlichen Körper lassen sich dahin zusamenfassen, daß dieselben als schädlich nicht bezeichnet werden können. Nur wenn die mit dem Kupfer verbundenen Säuren giftig sind, z. B. arsenige Säure im Schweinfurter Grün, so entfalten die Salze Giftwirkungen.

Vergl. auch Th. Weyl in dies. Handb. 3. Bd. 373 ff.

1) **Houbles** *u.* **de Pietra-Santa**, *Journ. de pharm.* (1884) 9. *Bd.* [5].
2) **Eulenburg**, *Real-Encykl.* 4. *Bd.* 378, 2. *Bd.* 431.
3) **Eulenberg**, *Gewerbehyg., Berlin* 1875.
4) **Hirt**, *Handb. d. Hyg. u. Gewerbekrankh.* 121. *Bd.* (1882).
5) **Clapton**, *Med. Times and Gaz.* (1864) *Juni.*
6) **Latimer**, *Lancet* (1887) 4. *Juni im Auszg. Jahrb. III zu Eulenburg's Real-Encykl.* 477.
7) **Lehmann**, *Münch. med. Wochenschr. No.* 35 (1891) 36.
8) **Mayrhofer**, *Studien über die hygienische Bedeutung des Kupfers, Diss. Würzburg* 1890.
9) **Kant**, *Experimentelle Beiträge zur Hygiene des Kupfers, Würzburg* 1892.
10*a*) **Mock**, *Ueber die hygienische Bedeutung des fettsauren Kupfers.*
10*b*) *Vergl. dies. Handb.* 8. *Bd.* 180—216.
11) **Kerschensteiner** *bei Merkel in Ziemssen's Handb.*, 54. *Lief.* 190; *Aerztl. Intellig.* (1874) *No.* 6 [1].
12) *Amtl. Bericht der mit der Beaufsichtigung von Fabriken betrauten Beamten* (1879) 2. *Bd.*
13) **Hirt**, *Staubinhalationskrankheiten* 1. *Bd.* 88, *Breslau.*
14*a*) **Merkel**, *Gewerbekrankheiten in Ziemssen's Handb.* 190
14*b*) **Villaret** *in Albrecht's Handb. d. prakt. Gewerbehyg.* 87.
14*c*) **Polyák**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1893) *No.* 1; **Villaret**, *l. c.*
15) **Pécholier** *u.* **Saintpierre**, *Comptes rendus* 8. *Bd.* 57. — **Dingler** (1864) 172. *Bd.* 237.
16) **Schuler**, *D. Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesdhtspfl.* (1872) 4. *Bd.* 105.
17) *Vergl. dies. Hdbch.* 8. *Bd.* 185 *ff.*

Die ältere über diesen Gegenstand handelnde Litteratur teilen wir nachfolgend mit:
Mitscherlich, *Müller's Arch.* (1837). — **Chevallier**, *Ann. d'hyg. publ.* (1847, 1850, 1857). — *Journ. de Chim. méd.* (1867), *Okt., Nov.* — **Falk**, *Deutsche Klinik* (1859). — **A. Tardieu** *und* **Roussin**, *Étude médico-legal et clinique sur l'empoisonnement, Paris* 1867. — **Tardieu**, *Vergiftungen, Deutsch von* **Theile** *und* **Ludwig**, *Erlangen* 1868. — **Crevaux**, *Gaz. des hôp.* 1874 *No.* 17. — **Feltz** *und* **Ritter**, *Comptes rendus* (1877) 84. *u.* 85. *Bd.* — **Rault** *und* **Breton**, *Comptes rendus* 85. *Bd. I.* — **R. Kobert**, *Arch. f. exper. Path. u. Pharm.* (1882) 20. *Bd.*

18. Quecksilberverbindungen.

Die Verwendung des metallischen Quecksilbers zu Belegen von Spiegeln, zur Herstellung von Thermometern, Barometern u. s. w. wird in der Hygiene der Glasarbeiter und Spiegelbeleger in dies. Bde. besprochen; dort werden auch die giftigen Wirkungen des Quecksilbers und der Quecksilberverbindungen eingehend behandelt werden.

Hier sollen nur die technisch wichtigsten Quecksilberpräparate,

deren Darstellung und Verwendung, soweit sie hygienisches Interesse haben, besprochen werden.

Zinnober (Schwefelquecksilber, HgS).

Man unterscheidet zwei Methoden der Fabrikation: das nasse und das trockene Verfahren. Das letztere ist billiger, aber weit gefährlicher als das erstere; dagegen liefert das erstere ein schöneres Produkt.

Auf nassem Wege erhält man den Zinnober durch Einwirkung von Schwefelkalium oder Kalihydratlösung und Schwefel auf schwarzes Schwefelquecksilber oder Quecksilber bei 45 ° C und Digerieren, bis das schwarze Schwefelquecksilber in rotes Sulfit umgewandelt ist.

Bei dem nassen Verfahren ist hauptsächlich auf die eintretende Schwefelwasserstoffentwickelung bei dem Digerieren mit den Schwefelalkalien, sowie auf das Waschen des fertigen Produktes mit verdünnter Salpetersäure und auf die sich entwickelnden Dämpfe als gesundheitsschädliche Momente Rücksicht zu nehmen und für Absaugung der Gase in geeigneter Weise Sorge zu tragen.

Das trockene Verfahren beginnt mit der Mischung des Mohrs. Die Mohrbereitung, die durch Mischen von Schwefel und Quecksilber in rotierenden, hölzernen Fäßchen geschieht, schließt für die Gesundheit der Arbeiter keine Gefahr in sich, weshalb wir hier nicht näher auf dieselbe eingehen. Dann folgt die Sublimation des Mohrs. Diese verdient mehr Beachtung, da hierbei Zinnober in Dampfform auftreten kann, welcher giftige Wirkungen äußert. Dieselbe geschieht in der Weise, daß man je 6 Tiegel Mohr in eisernen, birnenförmigen Kolben im Zugflammofen erhitzt. Sind die Kolben gefüllt, so werden sie mit blechernen Helmen bedeckt, diese mit Ziegelsteinen beschwert und die Vorlagen angesteckt. Das Erhitzen der Kolben geschieht allmählich; entzündet sich der Schwefel, so erfolgt eine Detonation. Sobald die Sublimation anfängt, muß ein Arbeiter durch Anfeuchten die Lutierungen dicht halten.

Gerade diese letztere Operation ist, da sich Zinnober verflüchtigt, als die der Gesundheit nachteiligste zu bezeichnen. Daher muß der Arbeiter, der am Ofen beschäftigt ist, sich durch Tragen eines Mundschwammes schützen.

Die weiteren Operationen des Naßmahlens und Raffinierens sind als ungefährlich zu bezeichnen.

Der Zinnober findet Anwendung als Malerfarbe, zum Färben von Siegellack, Oblaten, Wachskerzen u. s. w. Wegen seiner Unlöslichkeit in Mineralsäuren wird er als unschädliche Farbe betrachtet. Bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln darf er jedoch laut Gesetz vom 5. Juli 1887 (s. Seite 730) nicht verwendet werden.

Bei Verwendung des Zinnobers als Malerfarbe ist zu berücksichtigen, daß die geringeren Sorten oft mit Zinkchromat oder Mennige verfälscht werden.

Quecksilberchlorür (Calomel, Hg_2Cl_2).

Seine Darstellung geschieht auf nassem oder auf trockenem Wege.

Die Darstellung auf nassem Wege durch Einleiten von schwefeliger Säure in Sublimatlösung hat, wenn die gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, keine schädliche Einwirkung auf die Arbeiter; dieselbe sei daher hier übergangen.

Bei der Darstellung auf trockenem Wege, die entweder in der Weise geschieht, daß man Sublimat mit Quecksilber zusammenreibt und die Masse sublimiert, oder indem man schwefelsaures Quecksilberoxyd, metallisches Quecksilber und Kochsalz mischt und sublimiert, kommen verschiedene gesundheitsschädliche Momente in Betracht:

1) Das Zerkleinern und Mischen muß mit der größten Sorgfalt vorgenommen werden, damit kein Verstäuben der höchst giftigen Quecksilbersalze (Sublimat, schwefelsaures Quecksilberoxyd u. s. w.) stattfindet. Man reibt zwar das Quecksilbersalz mit dem Quecksilber in feuchtem Zustande an, doch können leicht schon beim Einfüllen und Entleeren der Quecksilbersalze Verstäubungen eintreten und die Arbeiter schädigen.

Das Zusammenreiben muß in einem bedeckten Mörser geschehen, die Arbeiter müssen Leder- oder Kautschukhandschuhe und, um sich vor dem Einatmen des Staubes zu schützen, einen Mundschwamm tragen.

2) Die Operation des Sublimierens muß mit Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. Anfangs entwickeln sich dabei Quecksilberdämpfe, welche von der Verdampfung des überschüssig zugesetzten Quecksilbers herrühren. Später können, wenn kein dichter Verschluß zwischen dem Sublimationsgefäße und der Vorlage hergestellt worden ist, Calomeldämpfe in den Räumen, in welchen die Sublimation stattfindet, auftreten. Die Operation des Sublimierens muß unter einer gut ziehenden Esse vorgenommen werden, damit etwa vorhandene Quecksilberdämpfe sowie auch Calomelstaub abgesaugt werden. Der hierbei beschäftigte Arbeiter muß in der vorher beschriebenen Weise gegen das Einatmen des Staubes geschützt werden. Einen sehr zweckmäßigen, zur Sublimation dienenden Apparat hat F. Mohr[1a] beschrieben. Das Pulverisieren des Stückcalomels muß in angefeuchtetem Zustande in verdeckten Gefäßen geschehen. Calomel findet als Arzneimittel Verwendung.

Sublimat, $HgCl_2$.

Auch die Darstellung des Sublimats $HgCl_2$ kann auf nassem oder trockenem Wege geschehen.

Wenn bei der nassen Darstellung die nötigen Vorsichtsmaßregeln angewendet werden, so sind keine Gefahren dabei vorhanden.

Weit gefährlicher ist die Herstellung des Sublimats auf trockenem Wege. Bei der Sublimation des scharf getrockneten schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Kochsalz kann leicht ein Verstäuben des Quecksilbersalzes stattfinden; es muß deswegen diese Operation in geschlossenen Mischtrommeln vorgenommen werden.

Noch größere Sorgfalt als diese Operation verlangt die Sublimation. Die Oefen, in welchen dieselbe vorgenommen wird, müssen entweder im Freien aufgebaut oder mit einem gutziehenden Schornsteine verbunden werden.

Da die Operation des Sublimierens der steten Aufmerksamkeit von seiten der Arbeiter bedarf, damit die Sublimiergefäße nicht zu heiß werden und kein zu massenhaftes Entweichen der Sublimatdämpfe stattfinden kann, so werden die Arbeiter, die an den Sublimieröfen beschäftigt sind, am besten geschützt durch Tragen von Schwämmen, die mit verdünnter Sodalösung getränkt sind.

Beim Herausnehmen und Verpacken des Sublimats müssen die bei der Beschäftigung mit sehr giftigen Substanzen schon mehrfach beschriebenen Vorsichtsmaßregeln streng innegehalten werden[1b].

Das Quecksilberchlorid findet Verwendung als Arznei, sowie als Desinfektionsmittel; in den Gewerben zur Konservierung des Holzes, zum Aetzen von Stahl und Eisen, im Zeugdruck als weiße Reservage, um die Aufnahme des Indigos aus der Küpe an den reservierten Stellen zu verhüten, beim Einbalsamieren der Leichen und bei der Aufbewahrung anatomischer Präparate. Bei allen diesen Verwendungen muß auf seine große Giftigkeit Rücksicht genommen werden.

Von den **salpetersauren Quecksilbersalzen** wird nur das **Oxydulsalz,** welches durch Behandeln von überschüssigem Quecksilber mit Salpetersäure dargestellt wird, zum Aetzen des Horns und mancher Metalle, zum Zerstören von Indigo oder vielmehr zum Gelbfärben von Wollwaren, und in der Hutfabrikation zum Beizen der Hasenhaare verwendet.

Das Beizen geschieht in der Weise, daß die Quecksilberlösung mit einer Bürste auf die Felle gestrichen und diese dann in die Trockenstube gebracht werden. Sind die Felle getrocknet, so werden sie entweder mit freier Hand oder mit der Caumont'schen Maschine geschoren. Nur letzteres sollte gestattet sein. Ueber den Schermaschinen müssen Exhaustoren angebracht sein, die den entstehenden Staub absaugen. Ferner sollten die Arbeiter angehalten werden, beim Bestreichen der Felle Leder- oder Kautschukhandschuhe zu tragen. Ferner sollte durch Untersuchungen festgestellt werden, ob nicht das von Hillaeret[2] empfohlene Verfahren des Beizens mittels Salpetersäure an Stelle des oben erwähnten treten könnte.

Quecksilberoxyd gewinnt man durch Erhitzen eines Gemisches von salpetersaurem Quecksilberoxyduloxyd mit Quecksilber, bis die Mischung eine bläulich-schwarze Farbe angenommen hat. Das nach dem Erkalten rotgelbe Pulver wird mit sehr verdünnter Aetznatronlauge, hierauf mit destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Bei diesen Arbeiten ist die Entwickelung von sauren, quecksilberoxydhaltigen Dämpfen zu berücksichtigen; es müssen dieselben daher in geeigneter Weise[3] abgeführt werden.

1*a*) **Mohr,** *Muspratt's techn. Chem.* (1878), 5. *Bd.* 1375.
1*b*) *Vergl. dies. Handb.* 8. *Bd.* 183 *f.*, 190 *f.*, 214 *f.*
2) **Hillaeret,** *Dingler* (1873) 209. *Bd.* 230.
3) *Vergl. dies. Hdbch.* 8. *Bd.* 185 *ff.*

19. Metallisches Zinn, Zinnverbindungen, Zinnbleilegierungen.

Das metallische Zinn findet Verwendung zum Verzinnen von Gefäßen, von Eisen und Kupfer, zur Herstellung von Weißblech, als Zinnfolie (Staniol); für letzteren Zweck muß es, wenn es zur Einpackung von Nahrungsmitteln verwendet wird, möglichst bleifrei sein, also nicht mehr wie 1 Proz. Blei enthalten. (Siehe Gesetz über die Verwendung der Blei-Zinnlegierungen S. 720.) Ferner dient das metallische Zink zur Herstellung des unechten Blattsilbers (aus einer Legierung von Zinn und Zink hergestellt), des Britanniametalls (aus Antimon, Kupfer [7 Proz.] und Zinn [80 bis 90 Proz.] hergestellt), des

Kompositionsmetalles (aus Kupfer, Wismut und Zinn bestehend); auch sonst noch wird es zu verschiedenen Metalllegierungen verwendet.

Die Oxyde des Zinns und Bleis werden noch benutzt in der Töpferei, zur Herstellung der Emaillewaren, in der Glasfabrikation, bei der Herstellung des Milchglases. Die schädlichen Wirkungen, die hierbei auftreten, werden bei den betreffenden Industriezweigen besprochen werden.

Von den **Zinnverbindungen** sind folgende als technisch wichtig hervorzuheben: 1) Zinnchlorür ($SnCl_2$), gewöhnlich zinnchloridhaltig, 2) Zinnchlorid ($SnCl_4$), 3) Pincksalz (Zinnchlorid-Salmiak-Verbindung), 4) Präpariersalz oder Natriumstannat ($Na_2SnO_3 + 3H_2O$). Diese vier Verbindungen werden in der Zeug- und Lederfärberei als Beize, sowie zum Avivieren und Rosieren verwendet, 5) das Musivgold (Zinnsulfid, Zinnbronze, SnS_2), das auf nassem und trockenem Wege hergestellt wird. Zu diesem Zwecke bereitet man ein Amalgam von Zinn und Quecksilber, pulverisiert dasselbe und schmilzt das Pulver mit Salmiak und Schwefel bis zur Rotglut. Es entstehen hierbei Dämpfe von Schwefelquecksilber, metallischem Quecksilber, sublimathaltigem Calomel, Zinnchlorür und Zinnchlorid, die sorgfältig abzuleiten bez. zu verdichten sind.

Früher hielt man das Zinn für eins der Metalle, in denen man Speisen jeder Art ungefährdet aufbewahren konnte; durch neuere Untersuchungen hat sich diese Annahme als unrichtig erwiesen. Auf das Vorkommen von Zinnverbindungen in den nach dem Appert'schen Verfahren in Weißblechbüchsen aufbewahrten Nahrungsmitteln machte zuerst Hehner[1] aufmerksam. Er wies nach, daß in den nach Appert'schen Verfahren in Büchsen aufbewahrten verschiedenen Nahrungsmitteln (Corned Beef, Ochsenzunge, Salm u. s. w.) Zinn enthalten sei und zwar in 500 g der betreffenden Nahrungsmittel ungefähr 8 mg. Auch vegetabilische Nahrungsmittel, wie Erbsen, Bohnen, Spargel, hatten sämtlich Zinn aus den Gefäßen aufgenommen; außerdem eine beträchtliche Menge Kupfer(?), letzteres muß wohl beim Kochen in die Nahrungsmittel gekommen sein.

Attfield[2] ermittelte, daß der höchste Zinngehalt von in Konservenbüchsen eingemachtem Fleisch, Fischen, Gemüse u. s. w. in einem Viertelpfund nicht über 0,0001 Proz. hinausgehe. Im Liter Suppe betrug er also 0,0008 Proz. Unger und Bodländer[3] fanden hingegen den Gehalt der Konserven an Zinn viel größer; die von ihnen in Spargel, nach dessen Genuß 2 Personen an gastro-enteritischen Erscheinungen erkrankten, aufgefundene Menge Zinn betrug 0,02 bis 0,04 Proz. Nach Dyer[4] soll durch den Genuß von in Zinn aufbewahrtem Fleisch der Tod eines Kindes herbeigeführt worden sein.

Versuche von White[5] zur Feststellung der toxischen Wirkungen der Zinnsalze (es wurde weinsaures Zinnoxydul-Natron verwandt), die später Unger und Bodländer weiterführten, ergaben, daß zwei Gruppen von Krankheitserscheinungen durch dieses Präparat veranlaßt werden: solche, die vom Verdauungsapparat und solche, die vom Centralnervensystem ausgehen. Eine direkte lähmende Wirkung auf das Herz läßt sich nach Kobert[6] nicht nachweisen. In Hinsicht auf seine giftigen Wirkungen muß nach White das Zinn dem Blei nahegestellt werden. Die toxische Dosis des weinsauren Zinnoxydul-Natrons betrug, auf metallisches Zinn berechnet, 25 mg, Hunde sollen vom Magen aus 35 mg vertragen.

Unger und Bodländer[7] folgern aus ihren Versuchen, daß durch fortgesetzte Zufuhr kleiner Mengen Zinn schließlich eine chronische Vergiftung beim Menschen zustande komme; dementsprechend bejahten sie auch die Frage, ob zinnhaltige Konserven gesundheitsschädlich seien. White sieht einen Schutz gegen chronische Zinnvergiftungen darin, daß die Zinnsalze bei der Einführung in den Magen nicht leicht von den Schleimhäuten absorbiert werden. Vergl. über die Frage der Giftigkeit des Zinns in Konserven dies. Handb. 3. Bd. 349 (Th. Weyl).

Das metallische Zinn, das früher auch als Medikament (Zinnfeile) gegen Bandwürmer und Ascariden angewendet wurde, soll nach Patenko[8] unversehrt den Darmkanal verlassen. Vergiftungsfälle bei Zinngießern und Arbeitern, die mit der Musivgold- und Zinnsalz-(Zinnchlorid-) Herstellung[9] beschäftigt sind, müssen auf Einwirkung von Blei-, Antimon-, Arsen- oder Quecksilberdämpfen zurückgeführt werden.

Bei dem Artikel „Blei" haben wir schon die Schädlichkeit der Bleizinnlegierungen besprochen (S. 719) und die in Deutschland geltenden gesetzlichen Bestimmungen betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen angeführt (S. 720). Hier sollen noch einige Ergänzungen nachgetragen werden.

Fordos[10] fand, daß, je bleireicher die Legierung ist, desto schneller lösen Wein, Essig, selbst Wasser Blei aus dieser Lösung; aber auch reines Zinn soll von Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Zutritt von Luft in geringer Menge gelöst werden. Wolffhügel[11] bestätigt diese Angaben und hebt noch hervor, daß auch nicht saure Nahrungsmittel und Getränke aus bleihaltigen Zinngeräten Blei aufnehmen können. Er fordert den unbedingten Ausschluß einer Beimengung von Blei, wenn durch unbegrenzte, lange Berührungsdauer und durch hohe Temperaturen die Aufnahme dieses Metalls begünstigt wird; dasselbe fordert er für verzinntes, glasiertes und emailliertes Geschirr. Dagegen glaubt er, man dürfe einen geringen Bleigehalt für diejenigen Maß-, Eß- und Trinkgeschirre gestatten, bei denen die Flüssigkeiten oder Speisen nur kürzere Zeit mit dem Geschirr in Berührung bleiben. Leger[12] bespricht die Gefahren, die aus der Verwendung blei- und zinnhaltiger Behälter und Deckelverschlüsse erwachsen können.

1) **Hehner**, *Ann. de chim.* (1880) 218. — *Jahresber. d. Chem.* (1880) 340. — *Journ. de pharm. et de chim.* (1883) 6. *Bd.* — *Beckurt's Jahresber. f. Pharm.* (1883/84).
2) **Attfield**, *Pharm. Journ. and Transact.* (1884). — *Beckurt's Jahresber. f. Pharm.* (1883/84).
3) **Unger** *und* **Bodländer**, *Centralbl. f. allgem. Gesdhtspfl. Erg.-H.* (1884) 1. *Bd.*
4) **Dyer**, *Ann. de chim. et pharm.* (1880) 222.
5) **White's** *Arch. f. exper. Pathol.* 13. *Bd.* 53.
6) **Kobert**, *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm.* (1882).
7) **Unger** *und* **Bodländer**, *Zeitschr. f. Hyg.* (1887) 2. *Bd.* 241.
8) **Patenko**, *Arch. de physiol., Janv.* 1886. — *Schmidt's Jahrb. d. Med.* (1886) 210. *Bd.*
9) **Hirt**, *Krankheiten der Arbeiter*, 1. *Bd.* (1875).
10) **Fordos**, *Compt. rend.* 89. *Bd. No.* 12.
11) **Wolffhügel**, *Arb. Kais. Ges.* 2. *Bd.* 1. *u.* 2. *H.*
12) **Leger**, *Rev. d'hygiène* 10. *Bd.* 1088.

20. Verarbeitung des Silbers.

In der Haut von Silberarbeitern finden sich an gewissen, dem Licht exponierten Stellen hier und da zerstreute, meist stecknadelkopf- bis hirsekorngroße, blauschwarze Flecke. Die Anzahl derselben ist meist

nicht sehr groß und bei den verschiedenen Individuen verschieden; sie scheint mit der Dauer der Berufsarbeit zuzunehmen. Befallen werden vorzugsweise die Hände und die Finger, und zwar mehr auf der Dorsalseite als auf der mit dicker Epidermis versehenen Volarfläche, selten Gesicht und Brust, letztere nur bei solchen Arbeitern, welche mit offener Brust zu arbeiten gewöhnt sind. Die Flecke finden sich vorwiegend bei den Silberarbeitern im engeren Sinne, welche viel mit Feile und Laubsäge arbeiten, ferner bei den Silberdrückern, welche an der Drehbank beschäftigt sind, gar nicht bei den Silberpoliererinnen.

Bei Gold-, Neusilber- und Kupferarbeitern fehlt nach Lewin[1] diese Hautaffektion. Einmal entstanden, verschwinden diese Flecke nie wieder; sie blassen auch im Laufe vieler Jahre nicht ab.

Wie Blaschko[2] nachgewiesen hat, entstehen diese Flecke durch metallisches Silber, das von außen in die Epidermis eindringt; ihre schwarzbraune Farbe wird im wesentlichen durch die Verfärbung des Bindegewebes und der elastischen Fasern verursacht und durch chemische Einwirkung des Silbers auf letztere hervorgerufen. Gesundheitsschädliche Folgen verursachen diese Flecke nicht. — Einen erwähnenswerten Fall von allgemeiner Argyrie beschrieb Lewin[3] bei einem Arbeiter, der mit der Herstellung von Höllenstein beschäftigt war. Derselbe kam nur dadurch mit dem Silbernitrat in Berührung, daß er die geformten Stengelchen dieses Präparates mit der bloßen Hand aus dem Cylinder nahm und verpackte. — Die beim Beizen der Silberwaren entstehenden Abwässer[4], die durch Behandlung der Silberwaren mit Schwefelsäure entstehen, wobei das in dem Silber enthaltene Kupfer gelöst wird, müssen neutralisiert, und die metallischen Verbindungen (was ja auch im Interesse der Fabrikanten liegt) am besten durch Kalkmilch abgeschieden werden.

1) **Lewin**, *Berl. klin. Wochenschr.* 1886 *No.* 26.
2) **Blaschko**, *Monatshefte f. prakt. Dermatologie V* (1886) *No.* 5.
3) **Lewin**, *wie oben unter* 1).
4) **König**, *Verunreinigung der Gewässer* (1887) 504.

21. Arsenpräparate.

Die Herstellung der arsenigen Säure (As_2O_3), des Realgars (AsS), des Dreifachschwefelarsens As_2S_3 (Auripigment, Operment, Rauschgelb) wurden in dies. Bd. 428 besprochen. Wir beschäftigen uns hier nur mit den schädlichen Wirkungen, die bei der Verbreitung und Benutzung der Arsenpräparate vorkommen.

Die arsenige Säure findet in der Technik Verwendung in Verbindung mit Salzsäure zum Graubeizen der Metalle, zur Herstellung farbloser Gläser als Entfärbungsmittel, wenn die Glasmasse durch Kohle oder Eisenoxydulsilikat gefärbt ist. Die Kohle wird in diesem Falle zu Kohlenoxyd, das Eisensalz zu weniger färbendem Eisenoxyd oxydiert, während die arsenige Säure zu metallischem Arsen reduziert wird, das als solches dampfförmig entweicht.

Besondere Schädigungen der Arbeiter durch geringe Mengen metallischen Arsens, die in die Arbeitsräume dringen, sowie eine Belästigung der Umwohner von Glashütten sind nicht bekannt geworden.

Als Kalium oder Natriumarseniat in Verbindung mit Seife wird die arsenige Säure beim Ausstopfen der Tierbälge, die mit dieser sogenannten Arsenseife auf der Fleischseite bestrichen werden,

verwendet. Zu gleichem Zwecke wird sie auch für kleinere Felle, Hasen- oder Kaninchenfelle, die der Hutmacher verarbeitet, benutzt.

Bei der letzteren Verwendung sind durch Verstaubung, da die Felle trocken weiter verarbeitet werden, schwere Intoxikationen beobachtet worden.

Als arsenigsaures Kupferoxyd $CuAs_2O_4$ findet die arsenige Säure Verwendung zu einer Reihe grüner Farben: 1) Scheel'sches (schwedisches Mitis) Grün, arsenigsaures Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat; 2) Braunschweiger Grün, bestehend aus einem Gemisch von arsenigsaurem Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und schwefelsaurem Kalk; 3) Neuwieder Grün, in gleicher Weise wie das Braunschweiger Grün zusammengesetzt, nur mit einem höheren Gehalt an arseniger Säure. Als Neuwieder Grün bezeichnet man auch noch zuweilen ein mit Gyps oder Schwerspat versetztes Schweinfurter Grün; 4) Schweinfurter Grün, $CuAs_2O_4 + Cu(C_2H_3O_2)_2$, arsenig-essigsaures Kupferoxyd, dem außer dem Namen Schweinfurter Grün noch eine Menge anderer Namen, wie Patent-, Original-, Neu-, Schön-, Moos-, Berg-, Papagei-, Mai-, Kaiser-, Kasseler-, Pariser-, Wiener-, Kirchberger-, Leipziger-, Würzburger-, Schweizer Grün, zukommen.

Die von diesen grünen Farben am meisten angewendete ist das Schweinfurter Grün. Man gewinnt dasselbe durch Fällen der arsenigsauren Alkalien mit verdünnten Lösungen von essigsaurem Kupfer oder durch Behandeln von arsenigsaurem Kupferoxyd mit Essigsäure. Im Großen wird es meist durch Lösen von arseniger Säure in Potasche unter Zusatz einer basischen oder neutralen Grünspanlösung dargestellt. Nach längerem Erhitzen verwandelt sich der entstehende Niederschlag in ein schweres körniges Pulver, das sich leicht auswaschen läßt. Nach dem Trocknen wird das ausgeschiedene Pulver gewöhnlich noch mit Bleiweiß, Chromgelb (chromsaures Bleioxyd), Berggrün (kohlensaures Kupferoxyd) zur Herstellung bestimmter Schattierungen oder, um es billiger zu machen, mit Schwerspat oder Gyps vermischt.

Die gefährlichste und die Gesundheit am meisten schädigende Operation bei der Fabrikation des Schweinfurter Grüns ist das Mahlen und Mischen dieser Farbe mit den vorstehend genannten Substanzen. Hier empfehlen sich alle Vorrichtungen und Vorsichtsmaßregeln, die bei dem Artikel „Blei“ ausführlich beschrieben sind (vergl. S. 724).

Wird bei der Fabrikation des Schweinfurter Grüns glasige arsenige Säure verwendet, die vorher pulverisiert werden muß, so hat das Pulverisieren in gut schließenden Apparaten zu erfolgen.

Die Flüssigkeit über dem gefällten Schweinfurter Grün wird bei Anwendung von basischem Grünspan bei einer der folgenden Bereitungen zur Auflösung der arsenigen Säure mit verwendet; bei Anwendung von neutralem Grünspan kann man durch Füllen mit einem Alkali und Behandeln des entstandenen Niederschlages von arsenigsaurem Kupferoxyd mit Essigsäure noch eine geringere Sorte Schweinfurter Grün herstellen.

Alle Abwässer aus Schweinfurter Grünfabriken müssen, ehe sie in einen Fluß kommen, noch mit Kalk (Aetzkalk) versetzt und in geeigneten Bassins geklärt werden.

Bei der mannigfachen Verwendung, die das Schweinfurter Grün und dessen Nuancen zum Färben bis in die neueste Zeit gefunden haben, sind Vergiftungsfälle sowohl bei den Arbeitern, welche die

mit Schweinfurter Grün gefärbten Gegenstände herstellten, wie bei denjenigen Personen, die diese Artikel benutzten, häufig vorgekommen. Von den Arbeitern, welche die Farbe direkt verarbeiten, indem sie dieselbe mit Oel oder Leim anreiben, und dadurch ihren gesundheitsschädlichen Einwirkungen ausgesetzt sind, sind zu erwähnen: die Anstreicher, die Lackierer, die Arbeiter in Papier-, Rouleaux-, Tapeten-, Drahtgewebe- und Zeuggewebefabriken; ferner diejenigen Arbeiter, welche die gefärbten Produkte verarbeiten: wie Tapezierer, Blumenmacherinnen, Schneiderinnen u. s. w. Von den früher mit Schweinfurter Grün gefärbten Gegenständen sind zu erwähnen: Enveloppen zu Konditorwaren, Oblaten, Wachsstöcke, Stearinlichter, bunte Papiere, Tapeten, künstliche Blumen, Spielwaren, Kleiderstoffe (namentlich Tarlatanstoffe) u. s. w. Die Verwendung des Schweinfurter Grüns ist jetzt in den meisten Staaten durch Gesetze beschränkt; in Deutschland hat sie durch das Gesetz vom 5. Juli 1887, „betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen (Reichsanz. No. 158 vom 9. Juli 1887) eine Regelung erfahren (S. 730); es kommen daher nicht mehr so zahlreiche Vergiftungsfälle durch diese Farbe vor wie früher. Ferner sind durch die Bekanntmachung, betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinsten und Geweben auf Arsen und Zinn vom 10. April 1880 die Normen gegeben, die bei der Untersuchung von arsen- und zinnhaltigen Gegenständen eingehalten werden sollen.

Besondere Erwähnung um ihrer Gefährlichkeit willen verdienen hier noch mit Schweinfurter Grün gefärbte Lichter, weil hier durch Reduktion der arsenigen Säure zu metallischem Arsen letzteres verflüchtigt wird und so leicht Vergiftungen entstehen können.

Die mit Schweinfurter Grün gefärbten grünen Lampenschirme dürften nach Fleck's[2] Untersuchung kaum giftig sein, ebenso wie auch die blechernen, mit Oelfirniß angestrichenen Ofenschirme[3], die auch zu Vergiftungserscheinungen geführt haben sollen.

Der arsenikhaltige Staub der Tapeten kann zu Bindehautkatarrhen, Neurosen, Magenaffektionen, Kopfschmerzen u. s. w. führen. Fleck[4] hat die näheren Bedingungen ermittelt, unter denen sich Arsenwasserstoff an feuchten Wänden unter Mitwirkung von organischen Körpern entwickeln kann. Wie wir unter „Arsenwasserstoff" weiter ausführen werden, wird in neuerer Zeit der Ansicht, daß Arsenwasserstoff bei arsenhaltigen Tapeten das giftige Agens sei, widersprochen (S. 752).

Weiteres über Arsenfarben u. s. w. siehe in dies. Handb. 3. *Bd.* 377, 392, 396.

Arsensäure (As_2O_5).

Die Arsensäure wird gewöhnlich durch Oxydation der arsenigen Säure mit wässeriger Salpetersäure hergestellt. Um die dabei sich bildende Untersalpetersäure als Salpetersäure wiederzugewinnen und die gesundheitsschädlichen Einflüsse der Oxydationsstufen des Stickstoffs zu beseitigen, leitet man die Gase, mit Luft und Wasserdämpfen gemischt, entweder durch lange Kanäle aus Steingutröhren oder durch eine Anzahl Kondensationstöpfe, die den Woulff'schen Flaschen ähnlich sind[5], in den Schornstein.

Außer zur Erzeugung von Fuchsin wurde die Arsensäure bez. das Natronsalz derselben als Beize bei der Zeugdruckerei und auch

in der Türkischrotfärberei verwendet; in der letzteren Industrie ist jedoch dasselbe durch das phosphorsaure Natron verdrängt worden.

Die **Schwefelarsenverbindungen: Realgar und Auripigment** werden als Malerfarben verwendet, sind aber durch das chromsaure Bleioxyd und das Schwefelcadmium teilweise verdrängt worden. Beim Zeugdruck wird eine alkalische Lösung von Auripigment zur Reduktion des Indigoblaues zu Indigoweiß verwendet. Vor der Benutzung müssen derartige Gewebe sorgfältig gewaschen werden, damit sie kein Arsen mehr enthalten. Als Enthaarungsmittel in der Gerberei wird eine Mischung von Schwefelarsen und Kalk (Rhusma) namentlich für kleinere Felle und Wildhäute gebraucht. Für frische Häute verwendet man dagegen jetzt an Stelle dieses Mittels das Schwefelnatrium. Letzteres ist indessen für die trockenen Wildhäute nicht zu empfehlen, weil es die Häute nicht so weich macht.

In der Feuerwerkerei wird das Schwefelarsen noch verwendet zur Herstellung eines weißen Feuers, des sog. indischen Weißfeuers; doch dürfen derartige — ihrer Giftigkeit wegen — Feuerwerke nur im Freien abgebrannt werden.

Arsenwasserstoffgas (AsH_3).

Vergiftungen durch dieses Gas, welche früher ausschließlich in chemischen Laboratorien vorkamen und den Tod mehrerer Chemiker (Gehlen in München, Brittan in Dublin) herbeiführten, sind in neuerer Zeit auch öfter in Fabriken beobachtet worden. Das Auftreten des Arsenwasserstoffs wird veranlaßt entweder durch Verwendung arsenhaltiger Salzsäure oder Schwefelsäure zum Auflösen von Metallen oder durch Verwendung von arsenhaltigem Zink, das in Salz- oder Schwefelsäure aufgelöst wurde. So fielen z. B. auf der Bleihütte Binsfelderhamm bei Stolberg (Aachen) 3 Arbeiter[6] einem Verfahren zum Opfer, bei welchem man das durch den Park'schen Bleientsilberungsprozeß gewonnene silberhaltige Zink durch Behandeln mit Salzsäure in lösliches Zinkchlorid und unlösliches Chlorsilber überführen wollte. Bei der Herstellung des Chlorzinks[7] durch Auflösen von Zink in Salzsäure, bei der Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen durch Zinn oder Zink und Salzsäure in den Farbenfabriken[8], sowie bei der Reduktion von Nitrosodimethylanilin mittels Zinkstaub und Eisessig, bei der Darstellung[9] von Wasserstoffgas zum Füllen von Gummiballons oder Verwendung zu physikalischen Experimenten, sowie beim Bleilöten mit Wasserstoffgas sind Vergiftungen mit Arsenwasserstoff beobachtet worden. Ein interessanter Fall kam in letzterer Zeit durch die Tagesblätter zu unserer Kenntnis, wonach durch Verwendung arsenhaltigen Zinks zu galvanischen Elementen Vergiftungserscheinungen, welche sich durch Kopfschmerz, Krämpfe und Lähmungen äußerten, bei Telegraphenbeamten auftraten, die in denselben Räumen arbeiteten, in welchen die Elemente aufgestellt waren.

Der Arsenwasserstoff muß zu den stärksten Giften gerechnet werden; die tödlich wirkenden Mengen variieren erheblich mit der Individualität, so soll z. B. die Menge Arsenwasserstoff, welche den Tod von Prof. Gehlen innerhalb 3 Tagen herbeiführte, nur $^1/_2$ mg Arsen entsprochen haben, während bei der nach 7 Wochen überwundenen Vergiftung des Chemikers Schindler eine 7,5 mg Arsen äquivalente Menge Arsenwasserstoff eingeatmet worden sein soll.

Das beste Mittel, um diese Vergiftungsfälle zu verhüten, ist die

Verwendung von arsenfreien Säuren und Metallen. Leitet man den arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoff durch eine Waschflasche, die eine ammoniakalische Kupferoxydlösung enthält, so wird das Arsen als Arsenkupfer niedergeschlagen. Diese Reinigungsmethode dürfte vor der Verwendung des Wasserstoffs sehr zu empfehlen sein.

Vergiftungen durch Arsen und Arsenverbindungen.

Bei den Vergiftungen durch Arsen und Arsenverbindungen sind verschiedene Formen zu unterscheiden, die durch verschiedene Art der Zuführung und der chemischen Zusammenetzung des die Vergiftung bewirkenden Präparats bedingt sind.

Die akute Arsenvergiftung, die als gewerbliche Vergiftung vorkommt, wird durch Inhalation von größeren Mengen arsenhaltigen Staubes oder Dämpfen von Arsenverbindungen hervorgerufen. Die akuten Vergiftungen, welche durch Arsenwasserstoff und durch Arsenverbindungen von arsenhaltigen Tapeten entstehen, müssen von der ersteren, da sie klinisch einen anderen Verlauf nehmen, unterschieden werden. Die letzteren werden wir S. 752 besprechen.

Die chronische Arsenvergiftung[17], Arsenicismus chronicus, welche sich bei Arbeitern nach mehrwöchentlicher bis mehrmonatlicher Arbeit entwickelt, wäre nach Hirt[11] kaum von einem chronischen Magenkatarrh zu unterscheiden, wenn sie nicht oberflächliche Geschwüre in der Mundhöhle, Trockenheit, Durst und das Gefühl des Brennens im Rachen charakterisierten. Bei diesem leichten Grad der Erkrankung arbeiten viele Individuen ohne ärztliche Hilfe zu suchen längere Zeit, oft jahrelang, weiter, bis durch allmähliche Abnahme der Kräfte, hervorgerufen durch längeres Darniederliegen der Ernährung und Hinzutreten sekundärer Affektionen, wie von Ekzemen der Haut, namentlich bei männlichen Individuen an den Genitalien, und durch Innervationsstörungen das kachektische Stadium eintritt. Dasselbe giebt sich kund[12]: durch ein graues Kolorit des Gesichts, durch Abmagerung und Kraftlosigkeit, Ausfallen der Haare und Nägel, Erkrankungen der Haut und der Schleimhäute, Lividität des Zahnfleisches und Blutungen aus demselben, Muskelzittern, Lähmungen und Sensibilitätsstörungen an einzelnen Körperteilen oder Extremitäten. Neben diesen Symptomen können verschiedenartige chronische Entzündungen, wie Conjunctivitis, wenn das Gift in Staubform zugeführt wurde, ebenso Bronchitis, Otitis interna und Oedeme neben hektischem Fieber, bestehen.

Ganz verschieden von der akuten und chronischen Arsenvergiftung ist das Intoxikationsbild, welches durch Arsenwasserstoff hervorgerufen wird. Während bei der akuten Arsenvergiftung Gastroenteritis entweder für sich oder in Verbindung mit einem Exanthem und mit Störungen der Sensibilität und Motilität zur Beobachtung kommt, fällt die Arsenwasserstoffintoxikation nach Husemann[10] unter die Kategorie der toxischen Hämoglobinurie. Mitunter stellen sich leichte Vergiftungserscheinungen, insbesondere Uebelkeit und Brechreiz, schon während der Inhalation ein, in der Regel erst einige Stunden nachher, wo sie, von der Nausea abgesehen, in Appetitlosigkeit, Aufstoßen, Schwindel, Kopfschmerzen, süßlichem, fadem Geschmack im Munde, Erbrechen, großer Schwäche, Angstgefühl und Oppression der Brust, Kälte und Frieren am ganzen Körper, Cyanose, kalten Schweißen, gesteigerter Frequenz des schwachen Pulses, mitunter Ohnmachtsan-

fällen, bestehen. Häufig zeigt sich der in den ersten 2—3 Stunden gelassene Harn normal, oder es besteht 12—24 Stunden Anurie, und erst am folgenden Tage zeigt sich die braunschwarze bis tiefschwarze Färbung des Urins, in welchem Methämoglobin, Oxyhämoglobin, auch Gallenfarbstoffe, aber keine roten Blutkörperchen nachgewiesen werden können. Die Affektion kann in günstig verlaufenden Fällen in 3—4 Tagen in Genesung übergehen; völlige Wiederherstellung erfolgt gewöhnlich erst nach mehrwöchentlichem Kranksein. Der Tod tritt gewöhnlich nach 8—10 Tagen ein.

Man hat bekanntlich den Arsenwasserstoff auch als Ursache der chronischen Vergiftungen durch Arsenanstriche oder Arsentapeten angesehen. Es giebt indes, wie Husemann[10] hervorhebt, unter den schweren Vergiftungen durch Ausdünstung von Wänden mit arsenhaltigen Tapeten oder Anstrichen keine, bei welcher Hämoglobinurie eintrat. Es müssen also, insoweit hier gasförmige Produkte, abgesehen von arsenhaltigem Staub, in Betracht kommen, andere gasförmige Arsenverbindungen im Spiele sein. Die gasförmigen Produkte, welche sich von arsenhaltigen Tapeten entwickeln können, wurden von Hamberg[13] zuerst bemerkt. Selmi[13] weist 1875 darauf hin, daß diese gasförmigen Produkte unter der Mitwirkung von Schimmelpilzen entstehen können, die, wie er und später Johannessohn[14] zeigte, aus arseniger Säure flüchtige arsenhaltige Produkte abspalten können. Die genaueren Bedingungen dieser Entstehungsweise wurden in neuerer Zeit durch Gosio[15] ermittelt, dessen Resultat Sanger[16] bestätigte. Es sind nicht alle gärungs- und fäulniserregenden Mikrophyten, sondern nur bestimmte Schimmelpilze, die aus festen Arsenverbindungen flüchtige zu bilden vermögen. Besonders wirksam sind Mucor mucedo, Aspergillus glaucus, Aspergillus virescens und vor allem Penicillium brevicaule. Taucht man ein Kartoffelstückchen, welches von einer Kultur von Penicillium brevicaule bedeckt ist, in eine Lösung von arsenigsaurem Natron 1 : 10000, so kann man die entstehende flüchtige Arsenverbindung leicht an dem knoblauchartigen Geruch erkennen und ist daher in der Lage, mit Hilfe dieses Pilzes geringe Mengen Arsen nachzuweisen. Die Wirkung der Schimmelpilze macht sich am intensivsten bei Arsensäure, Arseniaten und arsenigsauren Alkalien, auch bei arseniger Säure, Scheele'schem und Schweinfurter Grün geltend, an Auripigment und Realgar erst nach monatelanger Einwirkung. Die Wirkung ist gebunden an das Vorhandensein von Sauerstoff und hört daher bei Abschluß der Luft auf. Am besten zeigt sie sich an Kulturen, die 0,01—0,05 Proz. Arsen enthalten; Kulturböden mit 3—5 Proz. Arsengehalt verlangsamen das Wachstum der Schimmelpilze. Die Wirkung erfolgt besser in festen als in flüssigen Nährböden. Eiweißhaltige Nährböden sind nicht wohl geeignet, dagegen ist die Entwickelung des arsenhaltigen Gases in einer Mischung von Eiweiß und Zucker sehr bedeutend. Die gebildete flüchtige Arsenverbindung soll nach Gosio und Sanger kein Arsenwasserstoff sein und höchstens Spuren davon enthalten; dies geht aus der Thatsache hervor, daß Silbernitratlösung sie nur teilweise absorbiert, während eine 2-proz. Lösung dieses Salzes den Arsenwasserstoff vollständig aufnimmt. Kaliumpermanganat scheint sie vollständig zu oxydieren. Von Bedeutung für die Arsentapetenfrage wird diese Wirkung der Schimmelpilze dadurch, daß Penicillium brevicaule

ein Schimmelpilz ist, der besonders auf faulendem Papier angetroffen wird, wo ihn zuerst Saccard aufgefunden hat. Fehlt dieser Pilz oder einer, der ihm in seiner Wirkung nahekommt, so findet keine Entwickelung von flüchtigen Arsenverbindungen statt; aber auch selbst wenn der Pilz vorhanden ist, kann seine Wirkung durch das Vorhandensein größerer Arsenmengen paralysiert werden.

1) **Chevallier**, *Ueber die Krankheiten, welchen die Arbeiter ausgesetzt sind, die das Schweinfurter Grün und damit gefärbte Tapeten verarbeiten, Dingler* 103. *Bd.* 235. — *Derselbe, Untersuchung über die Gefahren, welche das Schweinfurter Grün (das Arsenikgrün) durch Anwendung in den Gewerben verursacht und die Mittel zu ihrer Verhütung, deutsch von* **Artus**, 2. *Aufl., Weimar* 1866. — **L. Bley**, *Arch. d. Pharm.* 102. *Bd.* 148. — *Vergiftung durch Schweinfurter Grün, in Dingler* 97. *Bd.* 74. — **Leich**, *Zusammenstellung der giftigen und nicht giftigen Farben, Arch. d. Pharm.* 120. *Bd.* 1. — **Draper**, *Ueber arsenhaltige Farben, Chem. News* (1872) 28, 39, 52. — *Arsen in Fabrikwässern, Polytechn. Centralbl.* (1874) 49. — *Nachweisung arsenhaltiger Kupferfarben, Dingler* 192. *Bd.* 325.
2) *Ber. d. chem. Centralstelle d. öffentl. Gesdhtspfl. in Dresden* (1878) 72.
3) *Eulenberg's Gewerbehyg. Berlin* 1876, 298 *u.* 932. — *Schmidt's Jahrb.* (1880) 186. *Bd. No.* 41, 8.
4) **Fleck**, *Zeitschr. f. Biol.* (1872) 3. *H.*
5) **Shoop**, *Dingler* 259. *Bd.* 337.
6) **Trost**, *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med.* (1873) *N. F.* 8. *Bd.* 2. 264.
7) **Sury-Bienz**, *Daselbst* (1888) 49. *Bd.* 2, 345.
8) **Schickhardt**, *Münch. med. Wochenschr.* (1891) 38. *Bd.* 2, 26. — **Coester**, *Berl. klin. Wochenschr.* 24. *Bd. No.* 13, 209. — *Amtl. Bericht der mit der Beaufsichtigung der Fabriken betrauten Beamten* (1892) 155.
9) **Eitner**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1880) 18. — **Wächter**, *daselbst* (1878) 28. *Bd.* 2, 201. — *Chem. Centralbl.* (1875) 649.
10) **Husemann**, *Jahrb. II zu Eulenburg's Real-Encykl.* 62.
11) **Hirt**, *Handb. d. Hyg. u. Gewerbekrankh.* (1882) 115.
12) **Levin**, *Eulenburg's Real-Encykl.* 1. *Bd.* 682, 2. *Aufl.*
13) **Hamberg**, *Kemisk undersökening af luften af bonningröm bo klädda med arsenikhaltige tapeter, Norsk med. Ark.* (1874) 6. *Bd. No.* 3.
14) **Selmi**, *Osservazioni sullo sviluppo d'idrogene delle muffe, Bologna* 1875. — **Johannessohn**, *Arch. f. exper. Path. u. Pharmak.* 2. *Bd.* 503.
15) **Gosio**, *Azioni di alcune muffe sui composti arsenicali fissi, Riv. d. igiene, Anno II No.* 19, 715; *Sulla classificazione dell'arsenico operato da alcune muffe e relative azioni pratiche, Giorn. della R. Accad. di med. di Torino* (1892) *No.* 7, 591.
16) **Sanger**, *On the formation of volatile compounds from arsenic wall papers, Proceed. of Amer. Acad. of Arts and Sc.* (1894) 29. *Bd.*, 113.
17) *Vergl. auch dies. Handb.* 8. *Bd.* 338.

Phosphor und Zündwaren.

Siehe die folgende Abhandlung des Herrn Dr. Helbig.

22. Antimonverbindungen.

Das metallische Antimon findet meistens nur Verwendung zu einer Reihe von Metalllegierungen, und zwar in Verbindung mit Blei und Zinn zur Herstellung des Lettermetalles (S. 718); in Verbindung mit Zinn und Kupfer zu der des Britanniametalles; ferner zu einer Anzahl von Legierungen, die dem letzteren sehr nahe stehen, wie Lagermetall, Weißguß, Rotguß, Ashberrimetall (aus Zinn, Zink und Antimon bestehend) u. s. w.

Bei der Herstellung dieser Legierungen können Dämpfe von Antimonoxyd auftreten, die nach van Hasselt[1] häufig Veranlassung zu Vergiftungen geben. Nach Lohmeyer[2] sollen diese Antimondämpfe nur in großen Mengen giftig sein. Die chronische Antimonvergiftung soll sich durch Stechen auf der Brust, trockenen

Husten, Atemnot, Verdauungsbeschwerden und allmähliches Abmagern, Schwächung des Geschlechtstriebes unter gleichzeitigem Auftreten von Geschwüren am Scrotum und in der Umgebung der Genitalien, sowie in tripperartigem Ausfluß äußern. Das Aufgeben der Arbeit soll das beste prophylaktische Mittel dagegen sein.

Da bei der Herstellung dieser Metalllegierungen auch noch andere Metalle und Verunreinigungen, wie Arsen, in den Dämpfen vorkommen können, so ist es schwer, die Rolle festzustellen, die dem Antimon bei diesen Vergiftungsfällen zufällt.

Von den technisch wichtigeren Antimonpräparaten ist hervorzuheben der Brechweinstein (weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali $C_4H_4O_6K(SbO) + {}^1/_2$ aq.), der in der Färberei und Druckerei sehr häufig Verwendung findet. Man gewinnt denselben durch Auflösung von Antimonoxyd in einer entsprechenden Menge Weinstein und Wasser[3]. Nach dem Kochen wird die Lösung heiß filtriert und zur Krystallisation gebracht. Beim Kochen kann mit den Wasserdämpfen nach Eulenberg[3] sich Antimonoxyd verflüchtigen, das Erbrechen und furunkulöse Hautleiden verursacht. Geschieht die Herstellung des Antimonoxydes durch Verpuffen von Schwefelantimon mit Salpeter, so muß diese Operation im Freien vorgenommen werden, weil dabei bedeutende Mengen von Antimonoxydstaub auftreten können. Die bei der Brechweinsteinfabrikation auftretenden Abwässer müssen vor ihrer Ueberführung in die Flüsse mit Kalkmilch behandelt werden. — Bezüglich der Verwendung des Brechweinsteins in der Färberei zum Befestigen oder Herstellung bestimmter Farben muß beachtet werden, daß derartige Stoffe durch die Einwirkung des Schweißes Veranlassung zu Ekzemen[4] geben können. In einem Quadratdecimeter eines solchen antimonhaltigen Stoffes wurden von Kayser[5] 0,085 g Antimon, in Garnen dagegen von Bischoff[6] nur 0,014 Proz. Antimon gefunden.

Antimonsaures Bleioxyd bildet mit Chlorblei das Neapel-, Kasseler- und Wismut-Gelb: Farben, die in der Malerei Verwendung finden. Dreifach-Chlorantimon oder Antimontrichlorid ($SbCl^3$) wird durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure erhalten, wobei sich viel Schwefelwasserstoff entwickelt, der durch Einleiten in Kalkmilch oder Verbrennen und Einleiten des entstehenden Schwefeldioxydes in den Schornstein unschädlich gemacht werden muß. Das Antimontrichlorid findet Verwendung zum Brunieren von Stahlwaren und in der Kattundruckerei. Der beim Brunieren auftretende Antimonwasserstoff, der nach Eulenberg[7] nicht giftig ist, soll sehr häufig Arsenwasserstoff enthalten und dadurch gefährlich werden. Auch vor den Dämpfen des Antimontrichlorids, die reizend auf die Schleimhaut des Mundes und der Nase wirken und nach Eulenberg[8] auch Trübungen der Hornhaut herbeigeführt haben, müssen die Arbeiter durch Ableiten dieser Dämpfe geschützt werden[9]. Das Antimontrisulfid (Dreifach-Schwefelantimon Sb_2S_3) und das Fünffach-Schwefelantimon (Goldschwefel Sb_2S_5) werden in der Feuerwerkerei und in der Kautschukfabrikation zum Färben und Vulkanisieren verwendet.

1) **van Hasselt-Henckel**, *Toxikologie, übersetzt von Henckel, Braunschweig* 1862, 253.
2) **Lohmeyer**, *Ueber Vergiftungen durch Spiefsglanzdämpfe, in Casper's Wochenschr. f. d. ges. Heilk. No.* 17 *u.* 18 (1840).
3) **Eulenberg**, *Handb. d. öffentl. Gesundseitsw.* 2. *Bd.* 833.
4) **Eulenburg**, *Real-Encykl.* 1. *Bd.* 511.

5) **Kayser**, *Repert. f. analyt. Chem.* (1883) *No.* 8.
6) **Bischoff**, *daselbst* (1883) *No.* 20.
7) **Eulenberg**, *Lehre von den schädlichen und nicht giftigen Gasen* 425.
8) **Eulenberg**, *Handb. d. öffentl. Gesundheitsw.* 834.
9) *Vergl. in dies. Handb.* 8. *Bd.* 180—216.

23. Zink und Zinkverbindungen.

Die schädlichen Einwirkungen, die bei der Verhüttung der Zinkerze und der Darstellung des Zinks vorkommen, sind S. 424, 437, 439, 447, 510 erwähnt worden. Bei den Arbeitern, die sich mit der Verarbeitung des metallischen Zinkes, namentlich aber dessen Legierungen, wie Messing u. s. w. beschäftigen, beobachtet man zuweilen eine akute Erkrankung, die mit dem Namen Gießfieber[1], Messingfieber, brassfounders ague, bezeichnet wird. Die Krankheitserscheinungen des Zinkfiebers sollen jenen des Wechselfiebers gleichen, doch ohne bestimmte Periodicität auftreten. Sehr oft besteht noch ein trockener Husten, oft mit Auswurf zähen Schleimes. Neben dieser akuten Form kommt noch eine chronische Form der Vergiftung vor, deren Erscheinungen Popoff[1] bei einem Bronzegießer beobachtete, in dessen Harn er monatelang Zink nachweisen konnte. Nach Simon[1] erkranken oft die Arbeiter, welche mit der Herstellung von Messing beschäftigt sind, unter den Zeichen allgemeiner Schwäche, Anämie mit Ohnmacht, Kollaps, Zusammenschaudern, Ausbruch von kaltem Schweiß und Neigung zum Erbrechen. Simon und andere führen die Ursache der Vergiftung auf die kombinierte Wirkung von Kupfer- und Zinkdämpfen zurück; dafür scheint auch der Umstand zu sprechen, daß Arbeiter, die nur bei der Zinkdestillation beschäftigt sind, niemals von dieser Erkrankung ergriffen werden.

Villaret[5b] giebt an, daß der bei der Darstellung von Zinkweiß massenhaft entstehende Zinkoxydstaub, auch wenn er beim Einatmen verschluckt wird, nicht gefährlich sei. Robert[5c] sieht dagegen auch die milden Zinksalze (Zinkoxyd und kohlensaures Zink) als Gifte an. Ferner wiesen Amore, Falcone und Maramaldi[5d] nach, daß Hunde, die täglich 0,5 bis 1,0 g Zinkoxyd erhielten, nach 10 bis 15 Tagen zu Grunde gingen.

A. Helpup[7] hat durch Tierversuche den Nachweis einer chronischen Zinkvergiftung zu bringen gesucht. Nachdem Helpup bei Katzen und Kaninchen nach Einführung verschiedener Zinkpräparate in $^4/_5$ der Fälle Nierenveränderungen konstatierte, haben Kobert und Sacher[9] auch bei Katzen nach Verabreichung kleiner Dosen von Präparaten, wie Zinknatriumnitrat, denen örtlich irritierende Wirkung nicht zukommt, in mehreren Wochen tödlich verlaufende Intoxikationen beobachtet. Zu den Metallen, die im Organismus aufgespeichert werden, scheint das Zink nicht zu gehören, da bei chronischer Vergiftung in der Leber und Muskulatur Zink nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei der Verwendung des Zinks zu Gefäßen, die bei der Zubereitung von Speisen dienen, muß beobachtet werden, daß das Zink von organischen Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure und sauren Fruchtsäften leicht aufgelöst wird und so in die Speisen gelangen kann. Das Zink wird selbst von Milch (Fleck[2]), sowie von destilliertem Wasser[3] und Regenwasser[4] stark angegriffen. Harte Brunnenwässer

sollen dagegen nach Snider [5a] das Zink wenig angreifen. Vergl. dies. Handb. 3. Bd. 340 ff.

Bei dem Artikel „Blei und Bleisalze" haben wir das Gesetz mitgeteilt, das die Bestimmungen über die Verwendung zink- und bleihaltiger Gegenstände enthält (Reichsanzeiger No. 152 vom 2. Juli 1887), s. Seite 730 und dies. Handb. 3. Bd. 340 ff.

Zinkstaub. Bei der Gewinnung des Zinks erhält man als Nebenprodukt Zinkstaub, der in der Technik zu mancherlei Reduktionsprozessen Verwendung findet. Bei der Anwendung desselben ist in Rücksicht zu ziehen, daß derselbe häufig arsenhaltig ist und bei Behandlung mit Säuren Veranlassung zur Entstehung von Arsenwasserstoff geben kann. Bei der Aufbewahrung und dem Transporte des Zinkstaubes muß in Betracht gezogen werden, daß derselbe pyrophorisch ist und Brände veranlassen kann.

Zinkoxyd. Die Herstellung des Zinkoxyds geschieht meistens auf trockenem Wege, doch hat es nicht an Versuchen gefehlt, Zinkoxyd auf nassem Wege herzustellen. Man gewinnt das Zinkoxyd in der Weise, daß man die entweder aus Zinkerzen oder aus metallischem Zink erzeugten Zinkdämpfe mit gewöhnlicher oder erhitzter atmosphärischer Luft in Berührung bringt und das entstehende lockere, staubförmige Zinkoxyd in geeigneten Kondensationsräumen sammelt. Bei der Darstellung des Zinkoxyds aus Erzen verwendet man Herd-, Flamm- und Gebläseöfen.

Wir unterlassen es, auf die Konstruktion der verschiedenen Oefen für die Darstellung des Zinkweißes näher einzugehen, da hier in hygienischer Beziehung keine wesentlich anderen Gesichtspunkte als bei der Gewinnung des Zinkes selbst aufzustellen sind. Es seien nachstehend nur die wichtigsten Kondensationsvorrichtungen für das Zinkoxyd, sowie für das Verpacken desselben besprochen.

Die Kondensationsvorrichtungen für Zinkweiß aus Erzen oder metallischem Zink beruhen fast alle darauf, daß man das gebildete Zinkoxyd durch eine Reihe von Kammern oder Röhren von ziemlicher Länge hindurchleitet. Um das Absetzen des Zinkoxyds in den Kammern zu beschleunigen, werden dieselben zur Vergrößerung der Oberfläche mit Scheidewänden versehen, und die noch Zinkoxyd enthaltenden Gase werden meistens durch einen Exhaustor durch Leinwandsäcke oder ähnliche Vorrichtungen hindurch aufgesaugt.

Auf der Antonienhütte in Oberschlesien werden bei der Darstellung des Zinkweißes aus metallischem Zink in Muffelöfen Kondensationsräume angewendet, welche aus Brettern in langen Schneckenwindungen hergestellt sind; die Fugen der Kammern sind mit Papier sorgfältig verklebt. Die Kammern sind fortlaufend aneinandergereiht und in je 1,88 bis 2,51 m Entfernung durch herunterhängende Leinwandsäcke unterbrochen. Der Boden der Kammer hat eine trichterförmige Neigung, das Zinkweiß sammelt sich in den Leinwandbeuteln an.

Eine andere, zu Burowietz bei Kattowitz (Oberschlesien) angewendete Kondensationsvorrichtung ist folgende: Die aus den Muffeln entweichenden Dämpfe treten durch 235 bis 262 mm weite viereckige Eisenblechröhren in die Kondensationskammer. Die erste Kondensationskammer besteht aus Eisenblech und hat 62 bis 77 cbm Inhalt. Durch ein an dieser Kammer seitlich angebrachtes Rohr treten Wasserdämpfe ein, um dem Zinkweiß einen bestimmten Wassergehalt zu geben. Aus dieser Eisenblechkammer treten die Dämpfe in zwei lange Reihen

weiterer Kondensationskammern, welche aus grober, starker, über ein starkes Brettergestell geschlagener Leinwand ausgeführt sind. Der Kondensationsraum bildet eine fortlaufende, große Kammer, welche im Innern durch bis 314 mm über dem Boden der Kammern herabhängende Leinwandstücke in verschiedene Abteilungen geteilt ist. Statt der Leinwandstücke sind in einzelnen Fabriken Drahtgewebe aus Eisen oder Messing verwendet worden. Das wichtigste bei diesen Vorrichtungen ist, daß sie möglichst dicht sind, damit nicht zu große Mengen Zinkoxydstaub in die Arbeitsräume gelangen. Bei dem Entleeren der Kammern, dem Sieben und Reinigen des hergestellten Zinkweißes kann eine erheblich belästigende und gesundheitsschädliche Staubentwickelung für die dabei beschäftigten Arbeiter auftreten, wenn auch der Zinkoxydstaub lange nicht so gefährlich ist, wie das Bleiweiß etc. Um die Arbeiter vor dem Einatmen dieses Staubes zu schützen, müssen dieselben bei den Operationen des Entleerens, Siebens, Verpackens auch hier Respiratoren oder feuchte Schwämme tragen; beim Packen kann die Staubentwickelung durch Absaugevorrichtungen, wie sie bei der Bleiweißfabrikation (s. Seite 727) beschrieben wurden, möglichst vermieden werden.

Das Zinkoxyd scheint ungiftig zu sein. Vergl. S. 447.

Die Herstellung der übrigen, im Großen verwendeten Zinkverbindungen, wie Chlorzink, schwefelsaures Zink, essigsaures und kohlensaures Zink u. s. w. ist für die Arbeiter nur dann gefährlich, wenn arsenhaltiges Zink oder Säuren, die Arsen enthalten, bei der Darstellung verwendet werden. Wir verweisen auf den Artikel Arsenpräparate (s. S. 747 ff.).

Die bei der Darstellung des Zinkvitriols und der übrigen Zinksalze entstehenden zinkhaltigen Abwässer, die nicht ohne weiteres in die öffentlichen Flußläufe abgelassen werden dürfen, müssen, bevor dies geschehen kann, einer Reinigung unterworfen werden, die am zweckmäßigsten durch Kalkmilch erfolgt.

Ein diesbezüglicher Apparat wird von König[6] beschrieben. Am gleichen Orte werden auch die Schädlichkeiten besprochen, welche zink- und bleihaltiges Wasser auf den Pflanzenwuchs, die Fischzucht und die Tiere ausüben.

1) **Hirt**, *Handb. d. Hyg. u. Gewerbekrankh.* 122 (1882). — **Eulenberg**, *Handb. d. Gewerbehyg.* (1876). — **Popoff**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1873) 10. *Bd.* 5. — **Hogben-Birmingham**, *Med. Rev.* (1887), *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med.* (1888). — **Simon**, *British med. Journ.* (1888) 887, *i. Auszug:* **Uffelmann**, *Jahresber. üb. d. Fortschr. u. Leistungen d. Hyg.* (1888) 281. — **Tracinsky**, *D. Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesdhtspfl.* (1888) 20. *Bd.* 59. — **Schlockow**, *D. med. Wochenschr.* (1879) 17, 18.
2) **Fleck**, *Polyt. Centralbl.* (1859).
3) **Naunyn** *in Ziemssen's Handb., Intoxikationen* 291 (1880).
4) **Bolzano**, *Polyt. Centralbl.* (1864) 1316.
5*a*) **Snider**, *Ber. d. chem. Gesellsch.* (1878) 936.
5*b*) **Villaret** *in* **Albrecht**, *Handb. d. prakt. Gewerbehyg.* 87.
5*c*) **Robert**, *daselbst.*
5*d*) **Amore**, **Falcone** *und* **Maramaldi**, *daselbst.* — *Suppl. au Bull. gén. de thérapeutique* (1893) 25.
6) **König**, *Die Verunreinigung der Gewässer* 445 (1887).
7) **A. Helpup**, *Ueber die toxischen Eigenschaften des Zinks*, *Greifswald* 1889.
8) **Sacher**, *Zur Kenntnis der Wirkung der Zinksalze*, *Dorpat* 1893. *Abgedruckt in Kobert's Untersuchungen* 9. *Bd.* 88.

24. Eisensalze.

Die Herstellung der technisch wichtigeren Eisenpräparate, wie Eisenvitriol, Eisenchlorid, Eisenmennige, Caput mortuum, Berliner Blau, Pariser Blau, gelbes und rotes Blutlaugensalz hat, wenn die üblichen Vorsichtsmaßregeln bei der Herstellung beobachtet werden, kaum gesundheitsschädliche Wirkungen im Gefolge, mit Ausnahme der Blutlaugensalze, derenwegen auf den Artikel Cyanverbindungen verwiesen sei.

Erwähnt sei nur ein von Merker[1] beschriebener Fall, der die Schädlichkeit des Eisenoxyduloxyds beweist. Ein Arbeiter atmete den Staub dieses Oxydes, der beim Abreiben von Eisenblechen mit Sandstein in großer Menge entstand, andauernd ein. Er erkrankte an chronischer Pneumonie, wobei er grauschwarze, eiterige Sputa auswarf, in denen mikroskopisch Eisen nachgewiesen wurde.

1) **Albrecht**, *Handb. der praktischen Gewerbehygiene* 85. — **Merker**, *Eulenberg's Gewerbehygiene* 757.

Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie,

genehmigt gemäß § 78 Absatz 2 des Unfallversicherungsgesetzes vom 6. Juli 1884 am 26. September 1888 durch das Reichsversicherungsamt.

I. Bauanlagen und Einrichtung der Gebäude.

§ 1. Die Fußböden, sowie die feststehenden Laufbühnen und Treppen sind an den Verkehrs- und Arbeitsstellen in einem gangbaren sicheren Zustande zu erhalten.

§ 2. Die Arbeitsräume und Betriebsstätten müssen, soweit es die Eigenart des Betriebes zuläßt, nach Möglichkeit so eingerichtet oder mit solchen Vorrichtungen versehen sein, daß die Luft von schädlichen Mengen gesundheitsgefährlicher Gase, Dämpfe oder Stoffe jeder Art (Staub) freigehalten wird.

§ 3. Feststehende Treppen von mehr als 1 m Höhe müssen mindestens an einer Seite mit schützender Einfassung (Geländer oder Wand, mit einer Vorrichtung zum Festhalten), Treppen, welche gleichzeitig in beiden Richtungen benutzt werden, müssen auf beiden Seiten mit umfaßbaren Geländern versehen sein.

§ 4. An denjenigen Stellen der Arbeitsräume, an welchen bei gewöhnlicher Vorsicht Gefahr besteht, daß Menschen durch Hinabstürzen sich verletzen oder durch herabfallende Gegenstände beschädigt werden, sind, soweit es ohne erhebliche Störung des Betriebes ausführbar ist, Sicherheitsvorrichtungen anzubringen.

§ 5. In allen Anlagen, in welchen feuergefährliche Gewerbe betrieben oder leicht brennbare Stoffe verarbeitet werden, muß nach Möglichkeit durch geeignete Vorrichtungen, insbesondere Anbringung von feuersicheren Treppen oder Sicherheitsleitern, sowie durch Thüren, die nicht nach innen schlagen, Sorge dafür getragen werden, daß bei Ausbruch einer Feuersbrunst die Rettung der Arbeiter bewerkstelligt werden kann.

II. Beleuchtung.

§ 6. Die Arbeitsräume und Betriebsstätten, einschließlich der Zugänge, müssen während der Betriebszeit bez. während der Dauer ihrer Benutzung genügend erleuchtet sein.

§ 7. Räume, in welchen sich explosive oder brennbare Gase befinden oder bei Anwendung gewöhnlicher Vorsicht in gefahrdrohender Menge entwickeln können, sowie Räume, in welchen Explosivstoffe erzeugt oder aufbewahrt werden, dürfen nur vermittels zuverlässiger isolierter Innen- oder Außenbeleuchtung erhellt oder nur mit Sicherheitslampen betreten werden.

III. Maschinen und Transmissionen.

§ 8. Sämtliche Maschinen und Triebwerke (Transmissionen oder deren Teile, Wellen, Riemenscheiben, Zahnräder, Schwungräder, gezahnte Getriebe, Treibriemen, Treibseile und Ketten u. s. w.) müssen, soweit solches nicht durch den Zweck derselben

ausgeschlossen wird, so eingefriedigt oder mit geeigneten Schutzvorrichtungen versehen werden, daß Menschen bei der Arbeit oder beim Verkehr durch die bewegten Teile nicht gefährdet werden.

Mit der Bedienung der Betriebsmaschinen (Motoren) sollen jugendliche und weibliche Arbeiter nicht betraut werden.

§ 9. Alle hervorstehendem Teile an Wellen, Riemenscheiben, Kuppelungen müssen vermieden oder zweckentsprechend eingekapselt werden.

§ 10. Das Reinigen, Schmieren und Reparieren der Maschinen und Transmissionen während der Bewegung, das Anlegen von Leitern an bewegte Wellen, das Auflegen von Riemen auf bewegte Scheibe darf nur geduldet werden, wenn bei gewöhnlicher Vorsicht eine Gefahr für den Arbeiter nicht damit verbunden oder durch Benutzung geeigneter Vorrichtungen ausgeschlossen ist.

§ 11. Alle Verrichtungen, Ausrückungen, welche dazu dienen, Maschinen und Transmissionen in Ruhe zu setzen, müssen bequem erreichbar, leicht zu handhaben und so beschaffen sein, daß sie rasch und sicher wirken und in jeder ihrer Lagen so feststehen, daß sich an denselben nichts selbständig auslöst oder einrückt.

§ 12. Arbeitsmaschinen (Kreissägen, Fräsen und andere Holzbearbeitungsmaschinen, Werkzeugmaschinen, Walzen, Rollen- und Mehlgänge, Steinbrecher, Centrifugen u. s. f.) namentlich solche mit rasch laufenden Schneidezeugen, müssen mit Schutzvorrichtungen versehen sein, insofern solche ohne wesentliche Behinderung des Betriebes angebracht werden können.

§ 13. Beginn und Ende der Bewegung der Betriebsmaschinen muß nach allen Räumen, in denen sich Arbeitsmaschinen oder Apparate befinden, die an die Kraftmaschine angeschlossen sind, in passender und verständlicher Weise signalisiert werden. Ebenso muß von jenen Räumen aus ein Signal zum Stillstellen der betreffenden Betriebsmaschinen gegeben werden können, wenn nicht Einrichtungen zur Aussetzung der Transmissionen in den betreffenden Räumen vorhanden sind, oder wenn nicht, durch die Art der Anlage und des Betriebes eine Gefahr überhaupt ausgeschlossen ist.

§ 14. Wo dieselbe bewegende Kraft von verschiedenen Unternehmern selbständig benutzt wird, müssen Einrichtungen getroffen sein, welche es ermöglichen, jeden einzelnen Betriebsteil unabhängig von dem Gesamtbetriebe rasch und sicher in Ruhe zu versetzen.

IV. Apparate unter Druck.

§. 15. Kochgefäße, in denen mit Ueberdruck gearbeitet wird, sollen ihrer Benutzung entsprechend konstruiert und vor ihrer Inbetriebsetzung mit $1^1/_2$-fachem Maximalarbeitsdruck sachverständig geprüft werden.

Es ist Sache des Betriebsunternehmers bez. Betriebsleiters, je nach der Inanspruchnahme des Gefäßes diese Prüfung in geeigneten Zeiträumen wiederholen zu lassen.

(Abschnitt V und VI [§ 16—18] betreffen Vorschriften über Anbringung und Betrieb von Aufzügen, Fahrstühlen etc.).

VII. Schutzmittel und Kleidung.

§ 19. Schutzbrillen, Masken und Respiratoren sind den Arbeitern bei solchen Verrichtungen zur Verfügung zu stellen und ihre Benutzung zu empfehlen, wo dieselben erfahrungsgemäß erforderlich sind und die Art der Arbeit solche zuläßt.

§ 20. Anliegende Kleider sind überall da zu benutzen, wo solche erfahrungsgemäß erforderlich sind.

VIII. Verwaltung.

§ 21. Auf jeder Fabrik, auf der nicht mit Leichtigkeit sachgemäße Hilfe zu erlangen ist, müssen die nötigsten Mittel für erste Hilfeleistung bei plötzlichen Unglücksfällen (Verbandzeug event. Tragbahren, Krankenbetten u. s. w.) vorhanden sein.

§ 22. Die Vorschriften zur Verhütung von Unfällen sind an geeigneter Stelle durch Anschlag bekannt zu machen.

(Abschnitt IX §§ 23—24 betrifft Uebergangs-, Abschnitt X § 25 Strafbestimmungen).

HYGIENE DER CHEMISCHEN GROSSINDUSTRIE.

2. ANORGANISCHE BETRIEBE.

(FORTSETZUNG.)

PHOSPHOR UND ZÜNDWAREN.

BEARBEITET

VON

Dr. HELBIG,
OBERSTABSARZT A. D. IN DRESDEN.

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 765
a) Darstellung des Phosphors 766
b) Toxikologie des Phosphors 767
Akute Vergiftung 768
Chronische Vergiftung 768
c) Zündwaren 769
α) Geschichte 769
β) Herstellung 771
γ) Vorschriften gegen die Nekrose 775
δ) Erfolge der Vorschriften gegen die Nekrose 780
ε) Sonstige Symptome des Phosphorismus und Statistik . . . 781
ζ) Phosphorfreie Zündwaren 782
η) Monopol und Phosphorverbot 782
d) Andere Verwendungen des Phosphors 784
Litteratur 785
Verzeichnis der Abbildungen 786
Register am Schlusse der Lieferung.

Die Gewerbehygiene hatte früher größeres Interesse an der Herstellung des Phosphors und der Zündwaren, weil beide in vielen vereinzelten Betrieben erzeugt wurden. Bereits seit 1869 wird aber in Deutschland kein Phosphor mehr hergestellt, weil nach Fleck die Knochen durch die Rübenzuckerfabrikation zu sehr verteuert worden sind. Auch in Oesterreich-Ungarn besteht zur Zeit keine Phosphorfabrik. Die in Deutschland vor wenigen Jahren in Aussicht genommene elektrolytische Phosphorerzeugung blieb bisher Projekt. — Die größten Fabriken sind dermalen die von Albright & Wilson in Oldbury, sowie Coignet père & fils in Lyon, deren Jahresproduktion Fischer[1] zu 1750 und 1500 Tonnen angiebt. Außerdem zählte nach Mitteilung des verstorbenen Kommerzienrat Luboldt (Gehe & Co.) 1894 Rußland sechs Fabriken im Gouvernement Perm und je eine im Gouvernement Wolodga, Nowgorod und Kaluga mit (1890) 390 Arbeitern und 189 Tonnen Jahresproduktion. Außerhalb Europa soll eine Fabrik in Philadelphia 18 Tonnen jährlich erzeugen. Nach Fischer braucht Deutschland jährlich 1200 Tonnen; nach dem Handelsberichte der Firma Gehe & Co. in Dresden (vom April 1896, Seite 63) führte es 1895 bloß 398 Doppelcentner (gegen 561 im Jahre 1894) aus. Die jährliche Gesamterzeugung auf der Erde schätzt Kobert[2] auf 4000 Tonnen.

Weniger durch große Unternehmungen monopolisiert, aber doch an Zahl der einzelnen Fabriken in stetem Rückgange und überdies wegen Ueberproduktion seit Jahren in einer Notlage erscheint die Zündwarenherstellung. Den allmählichen Rückgang schildert für Sachsen Gebauer[3]; diese Darstellung wird auch für andere deutsche Länder zutreffen.

Die Verdrängung der kleinen Betriebe ist nicht nur aus den allgemeinen Gründen der rationellen Einrichtung und leichteren Aufsicht, sondern auch deshalb nützlich, weil die kleineren Erzeuger von Zündwaren vorwiegend durch äußersten Lohndruck, Begünstigung der Hausindustrie, Frauen- und Kinderarbeit, sowie durch Vermeiden allen Betriebsaufwands das Dasein kümmerlich fristen.

Die Großindustrie bedroht neuerdings der Mitbewerb von Brasilien, wo seit 1893 sieben neue Fabriken entstanden[4], und von Japan, dessen Zündwarenausfuhr bereits 1890 einen Wert von 235 761 Pfund Sterling erreichte, und das, wie andere Ostasiaten, bisher schon in kleinen Feuerwerkskörpern Europa konkurrenzfähig war. Hauptsächlich gefährdet erscheint der europäische Absatz in China[5]. Der Schaden für die europäische Industrie wäre noch erheblicher, wenn

Brasilien über brauchbare Hölzer verfügte. Auch Japan vermag nur die Schachteln aus einer dortigen Tannenart herzustellen, während es das Aspenholz (von Populus tremula L.) aus Rußland über Wladiwostok beziehen muß. Neuerdings soll es brauchbares Holz aus Hokkaido erhalten. Die Ausfuhr Japans an Zündhölzern stieg[6] seit 1884 von 9713 Gros im Werte von 2792 Yen bis 1894 auf 13 843 022 Gros, wovon der größte Teil aus Hiogo. Shanghai besitzt drei Fabriken, die das nötige Holz bisher ausschließlich aus Japan bezogen.

Die deutsche Fabrikation umfaßte bei der vorletzten Aufnahme[7] am 5. Juni 1882 in 115 kleinen Betrieben (bis zu 5 Gehilfen) 350 und in 148 größeren 4659 Personen.

Von diesen Betrieben beschäftigten 33 außerdem 1743 Personen in der Hausindustrie und 556 in Anstalten, Gefängnissen u. s. w. Ueber 200 Gehilfen waren thätig in den Regierungsbezirken: Köslin, Breslau (601), Schleswig, Niederbayern, Schwaben, dem Landdrosteibezirke Hildesheim, der Kreishauptmannschaft Dresden und der Provinz Starkenburg.

Nach einer dem Reichstage 1884 zugegangenen Mitteilung[8] hatte sich damals die Zahl der Zündholzfabriken auf 87 mit 5000 Arbeitern vermindert. Diese erzeugten jährlich 83 Milliarden Zündhölzer mit gewöhnlichem Phosphor und 31 Milliarden andere. Die Ausfuhr bestand zum größten Teile in ersteren, sie übertraf die Einfuhr damals um das Vier- bis Fünffache an Gewicht.

Die Ergebnisse der Berufszählung vom 14. Juni 1895 liegen noch nicht vor.

a) Darstellung des Phosphors.

Von den verschiedenen Herstellungsarten des Phosphors ist die aus Harn nur geschichtlich erwähnenswert. Die aus Metaphosphorsäure und deren Salzen mittels Aluminium oder Zinkstaub, worauf A. Rossel ein deutsches Patent[9] erwarb, kommt nur für die theoretische Chemie und das Laboratorium in Frage. Aus Sombrerit, einem durch Guano metamorphosierten Korallenkalke, kann Phosphor fabrikmäßig hergestellt werden, jedoch blieb das Vorkommen dieses Minerals bisher auf die kleine Antilleninsel Sombrero beschränkt. Ueber die elektrolytische Herstellung von Phosphor liegen nähere Angaben noch nicht vor, ebensowenig über die aus nordafrikanischen Phosphaten.

Die gewöhnliche, 1769 vom Schweden Gahn entdeckte und 1771 durch Scheele verbesserte Darstellung aus Knochen begann mit der Veraschung in kalkofenartigen Schachtöfen, wobei die Nachbarschaft auf Kilometerweite durch Gestank belästigt wurde. Es findet deshalb ein von Fleck[10] angegebener Ofen Anwendung, in welchem die Verbrennungsgase durch ein zweites Feuer verzehrt werden; oder man unterwirft die Knochen vor dem Glühen der trockenen Destillation zur Verwertung der Destillationsprodukte; auch kann man sie auf Fleck's Vorschlag nach dem Ausziehen des phosphorsauren Kalks durch Salzsäure und schweflige Säure auf Leim verarbeiten.

Zum Verständnisse des Verfahrens bleibt zu berücksichtigen, daß die Knochen den Phosphor als Tricalciumorthophosphat enthalten, das selbst bei Anwesenheit von Kohle glühbeständig ist. Es wird daher durch Schwefelsäure in Monocalciumorthophosphat umgewandelt: $Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$, und dieses durch

Wasserabspaltung beim Glühen in Calciummetaphosphat: $CaH_4(PO_4)_2 = 2H_2O + Ca(PO_3)_2$. Letzteres giebt mit Kohle: Phosphor und Kohlenoxyd: $3Ca(PO_3)_2 + 10C = 4P + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO$. Demgemäß werden zunächst die zerkleinerten Knochen in bleiernen, mit Abzugsrohr versehenen Gefäßen durch Schwefelsäure zersetzt. Den sauren Brei mengt man mit Holzkohle, dampft ein und erhitzt. Hierbei wird die Umgebung durch die bei der Calcination entweichende schweflige Säure und das Kohlenoxyd geschädigt, und es machen sich Schutzeinrichtungen nötig (vergl. 8. Bd., Seite 205).

Das calcinierte Gemenge von phosphor- und schwefelsaurem Kalke kommt in flaschenförmige, offene Retorten, in denen es allmählich erhitzt wird. Es entweichen Wasser, Kohlenoxyd, Wasserstoff und schweflige Säure. Sobald die Flamme beim Retortenhalse durch grünliche Färbung das Auftreten von Phosphorwasserstoff und Phosphor anzeigt, werden die Retorten mit Vorlagen aus Töpferthon, welche luftfreies Wasser enthalten, verbunden. Aus den Vorlagen entweichen lästige phosphor- und arsenhaltige Gase, die man verbrennt. Die Verbrennungsprodukte, nämlich phosphorige, Phosphor- und arsenige Säure, werden vorteilhaft durch einen Aspirator in horizontale, mit feuchtem Coks gefüllte Steingutröhren gesaugt und so verwertet.

Den aus den Vorlagen gewonnenen Rohphosphor reinigt man mittels Pressens durch Leder oder poröse Steinplatten, Destillation oder Behandeln mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder auch mittelst Auflösen in Schwefelkohlenstoff. Der gereinigte Phosphor wird unter Wasser geschmolzen und noch immer in manchen Fabriken mit dem Munde in Glasröhren gesaugt, wobei er die bekannte Stangenform erhält.

Das Ansaugen sollte durchweg durch eine Saugvorrichtung, z. B. einen Kautschukballon oder eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe, geschehen, falls man nicht eine Vorrichtung zum Gießen, wie die von Seubert, benutzt oder dem Phosphor nach Albright und Wilson's Vorschlag Scheibenform giebt[11].

Der so erhaltene gelbliche Stangenphosphor ist die oktaëdrische, wachsartige, durchscheinende, weiße oder farblose Modifikation. Die anderen, zum Teil nicht hinreichend bekannten Modifikationen, nämlich die rote, schwarze, eine weiße, die metallische u. s. w. lassen sicht nicht unmittelbar, sondern nur aus der gelben herstellen. Der als ungiftig und schwer entzündlich wichtige, sog. amorphe oder rote Phosphor, der aber nach J. W. Retgers[12] ebenfalls krystallinisches Gefüge besitzt, wurde 1845 von Anton von Schrötter[13] entdeckt. Er wird durch längeres Erhitzen des Stangenphosphors auf 240 bis 250° C. hergestellt, geht aber bei höherer Temperatur als gewöhnlicher Phosphor in die Vorlage über. Nach einem amerikanischen Patent von H. Wing[14] kann man bei Destillation eines Phosphats mit einem Silikate gleichzeitig roten und weißen Phosphor erhalten.

b) Toxikologie des Phosphors.

Die toxischen Eigenschaften des Phosphors finden sich in jedem Lehrbuche, so z. B. von Naunyn[15], und in zahlreichen Einzelschriften[2] behandelt. Es sei daher hier nur bemerkt, daß die erwähnten Angaben sich ebenso, wie die offizinellen Maximaldosen

der Arzneibücher, auf gewöhnlichen Phosphor beziehen, während der rote, toxikologisch wenig bekannte, als Medikament kaum angewandt wird, obwohl ihn Thornton[16] hierzu vorschlug.

Die akute und die chronische Vergiftung unterscheiden sich streng, ohne daß Uebergangsformen erwiesen sind. Die Symptome bei akuter Vergiftung bestehen in brennendem Schmerz in der Magengegend, Auftreibung und Empfindlichkeit des Unterleibs, knoblauchartigem Aufstoßen, Erbrechen von im Dunkeln leuchtenden Massen und von Galle. Falls nicht primäre Herzlähmung nach 7 bis 9 Stunden erfolgt, pflegt mehrtägige Euphorie einzutreten, der sich geringer Ikterus, allgemeine Hyperästhesie, Zungenbelag und Blutbrechen anschließen. Der Atem leuchtet im Dunkeln; die Leberdämpfung erscheint stark vergrößert. Der Tod erfolgt unter Coma und Anästhesie und zwar bei Kindern nach 12 Stunden, bei Erwachsenen meist am 2. oder 3., spätestens am 6. Tage. Die letale Dosis der inneren akuten Vergiftung beträgt für Erwachsene 0,2 bis 0,5, bei guter Verteilung oder in Lösung genügen nach Kobert[2] 0,05 g. Die Wirkung besteht in der Zerstörung der roten Blutkörperchen*) und des stickstoffhaltigen Körpergewebes. Die Alkalescenz des Blutes ist vermindert; in dem vermehrten Harne tritt Leucin auf, außerdem Tyrosin, Eiweißkörper, Peptone, Fett, Fleischmilchsäure und Gallenfarbstoffe. Die ausgesprochene Verfettung der Leber kommt zum Teil durch Einwanderung von Fett aus anderen Organen zustande; sie erreicht nach 42 bis 60 Stunden den Höhepunkt. Der Sektionsbefund zeigt außer der erwähnten fettigen Degeneration der Leber die des Nierenepithels und des Herzfleisches; sonst ist er wenig konstant, insbesondere betreffs der entzündeten Magenschleimhaut. In dem klinisch abgeschlossenen Krankheitsbilde erscheint die Wirkung des Phosphors auf das Eiweiß, dessen Zerfall und die Fettbildung chemisch nicht erklärt.

Viel weniger bekannt wurde über die akute äußere Wirkung des Phosphors, der auf der Haut, noch mehr auf Schleimhäuten, Entzündung und Exsudation erzeugt und auf Wunden häufig gefährliche Zufälle veranlaßt.

Der rote Phosphor bewirkt bei intravenöser Einführung in Tiere nach den Versuchen von O. Nasse[2] und Neumann dieselben Vergiftungserscheinungen wie der gewöhnliche.

Chemisch wesentlich dunkler und auch klinisch vielfach streitig erscheint das Bild der chronischen Phosphorvergiftung, deren hervorstehendes Symptom, die Kiefernekrose[5], von Dupasquier als Arsenwirkung, von Jüngken als Erkältung in den zugigen Fabrikräumen (!!) gedeutet wurde. Da die Obduktionsbefunde sich widersprechen und die neben der örtlichen Phosphornekrose bestehende Kachexie als Folge dieses Leidens, die häufig gefundene Tuberkulose aber als zufällige Komplikation aufgefaßt werden kann, so wird neuerdings[18] das Vorkommen einer chronischen allgemeinen Phosphorvergiftung wohl mit Recht in Abrede gestellt. Einige halten jedoch an der allgemeinen Phosphorintoxikation fest; kürzlich gab Allen in New York[19] an, daß die innere Zuführung von Phosphor die Er-

*) Diese wurden von Jaksch[17] vorübergehend vermehrt gefunden, nämlich von 4 300 000 am ersten auf 8 250 000 im mm^3 am vierten Krankheitstage.

krankung anderer Knochen ebenso, wie die des Gesichts bewirke. Aehnliches wurde auf dem Chirurgen-Kongresse 1896 von B. Riedel bezüglich einer dem Ausbruch der Periostitis ossificans vorausgehenden Allgemeinerkrankung der Knochen behauptet.

Die Nekrose, deren Diagnose keine Schwierigkeit bietet und die man als die furchtbarste unter den Gewerbekrankheiten bezeichnet, befällt zumeist den Unterkiefer. Doch geben Einige, wie A. Villaret[20] den Oberkiefer als vorwiegend befallen an, und J. Kuipers[18] fand unter 18 Fällen 10mal (59 Proz.) den Oberkiefer erkrankt. Das Leiden geht von kariösen Zähnen oder von einer Entzündung des Zahnfleisches am Zahnhalse aus, zu der bei gesunden Zähnen die Bloßlegung des Periosts durch eine aus dem Speichel sich absetzende Zahnsteineinlage Anlaß bieten kann. Durch Tierversuche wies Wegner[21] diese örtliche Entstehung der Nekrose an Kaninchen nach, die er monatelang einer phosphorhaltigen Atmosphäre aussetzte.

Es tritt zunächst eine ossifizierende Knochenhautentzündung auf; die dadurch bewirkte Neubildung geht durch Eiterung allmählich wieder zu Grunde, wobei der ursprüngliche Knochen zum Sequester, die neugebildete Knochenauflagerung zur Totenlade wird. Dabei treten durch Druck auf die Alveolarnerven fast stets hartnäckige Zahnschmerzen auf. Reflektorische Speichelabsonderung, Eiweißverlust durch Eiterung, Schlaflosigkeit und mangelnde Ernährung bewirken allmählich Kachexie.

Heilung ohne operativen Eingriff wurde selten beobachtet. Arzneien (Jod, Salzsäure, Tinctura Mezerei und Quecksilber) zeigten sich nutzlos; in einem Falle sah Billroth[22] durch Jodkali bei frühzeitiger Anwendung Genesung. Ueber die Zeit, wann die Operation vorzunehmen ist, herrschte lange Meinungsverschiedenheit, jetzt zieht man die frühzeitige subperiostale Resektion vor, wobei man nur im Gesunden operiert. An Stelle der Resektion trägt neuerdings Riedel bei geeigneten Fällen die erkrankte Stelle vom Munde aus mit Meißel und Hammer ab. Auch die Ausmeißelung des ganzen Oberkiefers nahm er mit günstigem Erfolge vor.

Die Prognose ist trotz der Schwere des Leidens betreffs Erhaltung des Lebens meist gut. Die Entstellung durch die Operation soll infolge der Fortschritte der neueren chirurgischen Technik weit geringer sein, als in früheren Jahrzehnten. Rückfälle kommen bei entsprechendem Verhalten kaum vor.

Als Uebergangsform zwischen akutem und chronischem Phosphorismus hat man die seltene Phosphorcirrhose der Leber und Nieren angesehen[2], die gewerbehygienisch ohne Belang ist.

c) Zündwaren.

α) *Geschichte.*

In Ermangelung einer wissenschaftlichen Geschichte der neueren Feuerzeuge vermag man die vielfach widersprechenden Angaben der Fachschriftsteller nicht zu vereinigen, auch weder den Erfinder noch die Zeit der Erfindung der Phosphorhölzer mit Bestimmtheit anzugeben.

Bereits im 18. Jahrhundert versuchte man, nachdem Scheele die fabrikmäßige Darstellung des Phosphors ermöglicht hatte, diesen Stoff bei Feuerzeugen zu benutzen. Seiner freiwilligen Entzündung an der Luft und seinem leichten Uebergange in eine unwirksame Modifikation wollten die Turiner Lichtchen nach Krünitz[24] dadurch begegnen, daß ein dünner Wachsstock, dessen Docht am Ende mit Zimmt- oder Nelkenöl befeuchtet, mit einem Pulver von Schwefel und Kampfer bestreut und mit etwas Phosphor versehen war, in eine Glasröhre von der Gestalt einer Thermometerkugel eingeschmolzen wurde. Bei dem etwa gleichzeitigen feu portatif wurde die Spitze eines Schwefelhölzchens (das als Schwefelstange schon seit der römischen Kaiserzeit bei Feuerzeugen Verwendung gefunden hatte) in ein zur Hälfte mit Phosphor gefülltes, enghalsiges Riechfläschchen gedrückt. Nach dem Herausziehen „zieht es sogleich Feuchtigkeiten aus der Luft, erhitzt und entzündet sich". Den entscheidenden Fortschritt, nämlich den Phosphor durch Vermischen mit indifferenten Stoffen an der Luft haltbar und nur beim Reiben entzündlich zu machen, soll 1816 Derosne gethan haben. Manche schreiben die Erfindung einem Gefangenen des Hohenaspergs, Kammerer aus Ludwigsburg, 1833, zu, der 1857 im Irrenhause verstarb[25]. Andere nennen einen Wiener Kaufmann, Stephan Römer. Dieser kaufte aber angeblich die Erfindung von einem späteren Lehrer der Chemie an der landwirtschaftlichen Akademie zu Ungarisch-Altenburg, namens Irinyi[26]*), der noch vor kurzem zu Bertesl im Comitate Bihar lebte. Auch die Russen, Engländer und andere Nationen schreiben sich die Erfindung der Phosphorhölzer zu.

Verbote der Fabrikation in Deutschland und die Konkurrenz der 1812 von Chancel erfundenen Tunkhölzer (d. h. Schwefelhölzer, deren geschwefeltes Ende mit durch Zinnober gefärbten Rohrzucker und Kaliumchlorat, oder mit letzterem, Schwefelblumen und Gummi versehen war, und die auf mit rauchender Schwefelsäure getränkten Asbest gedrückt wurden) hinderten die allgemeine Einführung der Phosphorzündhölzer bis gegen das Jahr 1840.

Hauptsächlich bildete Oesterreich den Sitz der neuen Industrie, und hier kam 1838 der erste Fall von Kiefernekrose bei der Arbeiterin Marie Jankovits in Wien zur Beobachtung. Lorinser[27] erkannte 1845 diese Erkrankung als chronische Phosphorvergiftung, welche Ansicht 1847 von Bibra und Geist[28] durch Versuche an Kaninchen als richtig nachgewiesen wurde. Da sich die Erkrankungsfälle häuften, war man alsbald emsig bemüht, die bereits früher erfundenen Reibhölzer, die ohne Phosphor sich entzünden, in den Verkehr zu bringen. Bekanntlich gelang dies bis jetzt nicht ausreichend, obwohl sich einzelne Firmen bis zur Gegenwart mit dieser Fabrikation befaßten. Dagegen fand sich alsbald in dem oben erwähnten Schrötter'schen roten Phosphor ein Abhilfemittel. Dieser entzündet sich heim Reiben nicht, er konnte deshalb zunächst nur als Verdünnungsmittel des giftigen dienen. Böttger in Frankfurt am Main konstruierte 1848 das Antiphosphorfeuerzeug auf Grund der Wahrnehmung, daß Schwefelantimon und Kaliumchlorat bei Berührung mit rotem Phosphor explodieren. Nun konnte man Zündhölzer aus den beiden ersteren herstellen und den Phosphor entweder am anderen Ende des Hölzchens oder auch auf einer besondereren Reibfläche

*) Johann Irinyi soll zu Zsák am 6. Januar 1787 oder im Jahre 1819 geboren und am 15. April 1856 zu Nagy-Leta[53] oder Mitte Dezember 1895 zu Bertesl verstorben sein. Anscheinend hat man Gleichnamige verwechselt.

anbringen. Letzteres Verfahren liegt den „Säkerhets Tändstikor“ ohne Schwefel und Phosphor zu Grunde, die in Schweden zuerst von J. E. Lundström zu Jönköping herstellte. In dem letztvergangenen Jahre suchte man diese besondere Reibfläche durch eine gewöhnliche glatte Fläche zu ersetzen[29, 30]. Auch veranlaßte der Arbeiterausstand an den französischen Staatsfabriken eine Wiederaufnahme der Versuche, Streichhölzer ohne weißen Phosphor herzustellen, die auf jeder Reibfläche fangen[31]. Zur Beseitigung der Unannehmlichkeit und Gefahr, welche in dem Abspringen der Kuppen oder Köpfe der Zündhölzer liegt, suchte man seit September 1891 kopflose Zündhölzer in den Handel zu bringen, deren imprägniertes Holz an jedem Ende beim Reiben auf der Streichfläche Feuer fängt[32]. Es war jedoch das Imprägnationsmaterial, nämlich Natriumchlorat, insofern ungünstig gewählt, als durch dessen Hygroskopicität das Fabrikat beim Lagern verdarb.

β) Herstellung.

Bei der Fabrikation, deren Einzelheiten in zahlreichen technischen Schriften, insbesondere in der Abhandlung von Wladimir Jettel[33] beschrieben wurden, wird die hauptsächlichste Gefahr durch die meist geheim gehaltene Zündmasse bedingt, die neuerdings manche Zündwarenfabriken bereits fertig beziehen. Die Masse besteht in der Regel aus Leim, Zinkweiß, Glaspulver und einem Färbemittel (einer Anilinfarbe, Eisenoxyd, Umbra, Mennige, Kienruß, Englischrot, Schwefeleisen, Zinnober oder dergl.). Den Leim kann man durch Gummi oder Dextrin, andere Bestandteile durch Bleihyperoxyd, Kreide, Bimstein, Coks u. s. w. ersetzen. Zur Erhöhung der Entflammbarkeit und zur Phosphorverminderung dienen hauptsächlich Salpeter und Kaliumchlorat. Der Leim vermehrt gegenüber Gummi oder Dextrin die Gefahr der Fabrikation, da er eine Erwärmung der mit ihm bereiteten Masse beim Eintunken der Hölzer erfordert, doch kürzt er das Trocknen wesentlich ab und vermindert die Hygroskopicität der Streichhölzer. In der Kälte flüssiger Leim bietet nach Heinzerling[23] keinerlei Vorzüge. Beachtenswert erscheint dagegen der Vorschlag[34] eines Zusatzes von 5 Proz. dicken Terpentins zur Phosphormasse. Die offizinelle Terebinthina soll nach dem deutschen Arzneibuche 30 bis 15 Proz. Terpentinöl enthalten. Nach Freitag[35] wird die Zündmasse durch Zusatz von venetianischem Terpentin geschmeidiger und haftet besser an den Hölzchen, sodaß die Köpfchen nicht so leicht abspringen; doch sollen solche Zündhölzer beim Entzünden rauchen und unangenehm riechen.

Die feineren Zündmassen werden nach dem Trocknen mit Schellack und Kolophonium lackiert, durch Benzoëharz parfumiert, auch wohl mit Schwefelwasserstoff durch Bildung von Schwefelblei silberglänzend gemacht (metallisiert oder „galvanisiert“).

Der Gehalt der Zündmasse an Stangenphosphor schwankt bei der Fabrikation — soweit bekannt — von 6,2 bis 17,6 Proz. In der Schweiz sollen häufig 20 Proz., bisweilen 30 bis 40 Proz. Phosphor enthaltende Massen verarbeitet werden. Ein Kilogramm der Masse kostet etwa eine Mark.

Die Sicherheitszündhölzer oder Schweden werden im wesentlichen auf dieselbe Weise bereitet. Den Phosphor vertritt wohl stets Kaliumchlorat, dem aber meist ein anderer Zündstoff oder sauerstoffabgebende Salze zur Verstärkung beigegeben werden, wie z. B. Kalium-

bichromat, auch wohl Schwefel und Kohle oder Grauspießglanz mit Nitromannit. Auch soll ein kleiner Zusatz weißen Phosphors neuerdings allgemein üblich sein[73]. Die Reibfläche der Schwedenschachteln, welche bisweilen aus sehr viel (30 Proz. und darüber) rotem Phosphor und Braunstein oder Schwefelkies, Spießglanz u. s. w. besteht, ist mit einem Klebemittel befestigt.

Die phosphorfreien Zündmassen, welche keiner phosphorhaltigen Reibfläche zur Entzündung bedurften, waren qualitativ ebenso wie die Schwedenmasse zusammengesetzt, jedoch enthielten sie außerdem bisweilen noch Kaliumpikrat; die Herstellungskosten beliefen sich etwa doppelt so hoch, wie die der Massen mit gewöhnlichem Phosphor. Die in deutschen Patentschriften beschriebenen Neuerungen stellte C. Häußermann[36] zusammen.

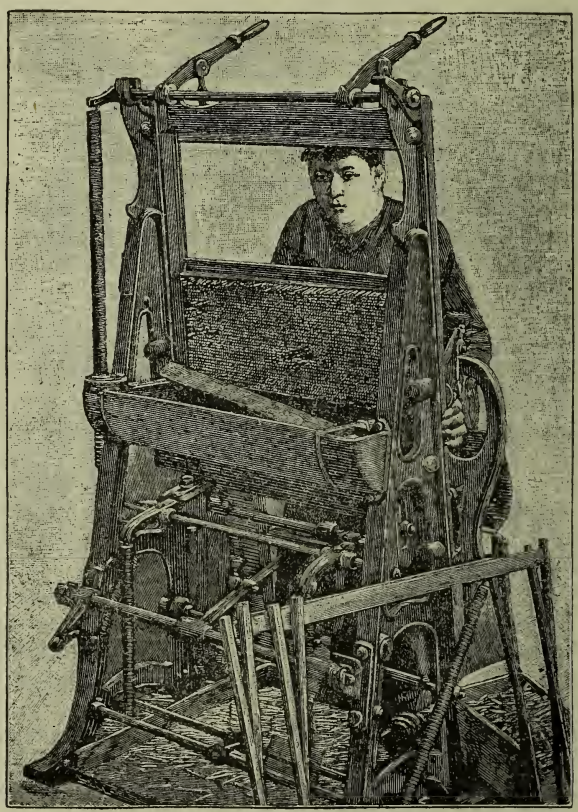


Fig. 1. Herausnahme der Zündhölzer aus dem Rahmen durch eine Maschine mit Pedalbetrieb.

Als Träger der Zündsätze dienen — abgesehen von Feuerschwamm, bengalischen Leuchtsätzen, Papier (neuerdings unter dem Namen Pyroca patentiert[37]), Stängelchen aus Torf (sog. Fasertorf) u. s. w. — entweder hölzerne Stifte oder Wachskerzchen. Die Herstellung der Holzstäbe erfolgt als „Holzdraht" neuerdings oft in be-

sonderen Fabriken, die in hygienischer Hinsicht mit den Holzbearbeitungswerkstätten zusammenfallen. Um die Entzündbarkeit der Hölzer so zu erhöhen, daß sie eines besonderen Köpfchens nicht bedürfen, sondern sich an jeder Stelle beim Reiben auf der präparierten Fläche entzünden, imprägniert man sie, wie (Seite 771) erwähnt, mit chlorsaurem Natrium. Sonst taucht man sie mit einem Ende in geschmolzenen Schwefel oder ganz in Paraffin oder Stearin mit Kolophonium.

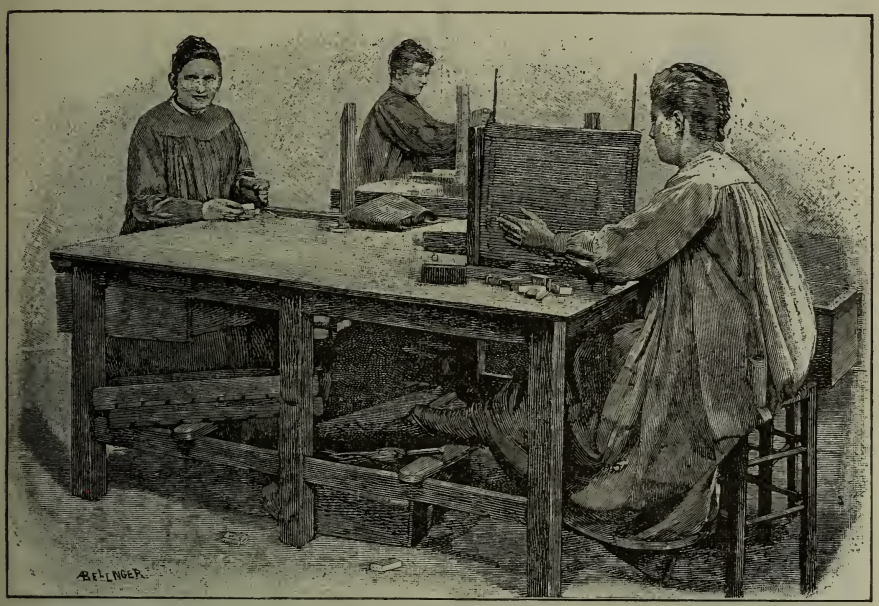


Fig. 2. Einfüllen der fertigen Zündhölzer in die Kisten.

Während für die Zwecke dieses Handbuchs von einer Wiedergabe der in den meisten Werken über diesen Gegenstand enthaltenen Abbildungen von Oefen und Retorten zur Phosphorbereitung abgesehen werden konnte, sollen die Fig. 1 bis 4 nach einer französischen Zeitschrift[54] in die in der Regel nicht dargestellte Behandlung der fertigen Hölzer Einblick gewähren. Die maschinellen Einrichtungen wurden in den letzten Jahren auch in Deutschland so vervollkommnet[32], daß zur täglichen Herstellung von 10000 Schachteln nicht mehr, wie früher, 22 bis 23, sondern nur 5 Arbeiter nötig sind, bei denen besondere Handfertigkeit nicht mehr in Frage kommt. Die in dem Tunkrahmen, der dem in der Druckerei zum Einstellen des Satzes (der „Form“) üblichen eisernen Rahmen gleicht, befestigten Hölzchen werden zunächst geschwefelt und sodann in die Zündmasse „getunkt“, die in einem völlig abgeschlossenen Kochapparate bereitet wird, wie solche Dankelmann, Beck und Henkel[23] u. A. konstruierten. Das Eintauchen geschieht automatisch in einem ebenfalls abgeschlossenen Apparate. Derartige Konstruktionen gaben G. Sebold[38], Kind und insbesondere Higgins an, dessen Tunkapparat 1867 von Bell und Black in Stratford und später in Pantin und Aubervilliers eingeführt wurde. — Hierbei und bei dem darauf folgenden Trocknen der fertigen Hölzer lassen sich

Gefahren für den Arbeiter durch zweckmäßige maschinelle und bauliche Anlagen wenigstens im Großbetriebe fernhalten. — Schwieriger gelingt dies bei dem nun folgenden Verpacken, wo insbesondere der von den phosphorhaltigen Köpfchen der Hölzer gebildete Staub zu fürchten ist. Zunächst sind die fertigen Zündhölzer aus dem Rahmen herauszunehmen, was mit der in Fig. 1 (S. 772) dargestellten Vorrichtung geschieht. Die Hölzchen sollen dabei völlig trocken sein und nicht mit den schweißigen

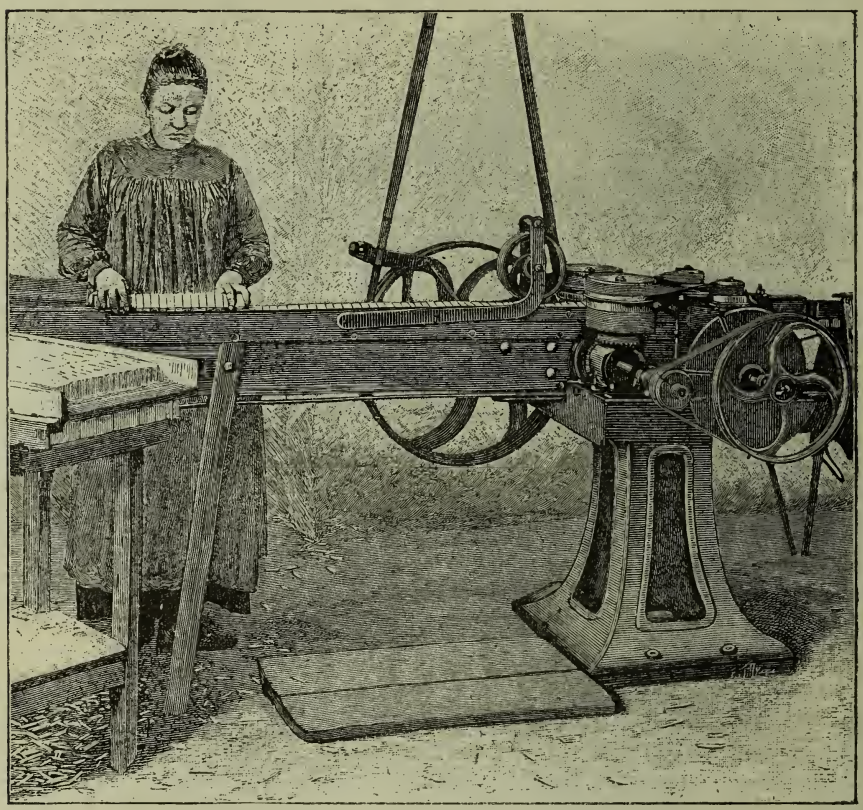


Fig. 3. Bestreichen der Schachteln der schwedischen Zündhölzer mit Zündmasse.

Händen der Arbeiter berührt werden; der durch die unvermeidliche Reibung entstehende staubige Abfall erhöht die Feuergefahr erheblich. — Während die abgebildete Maschine mit Pedalbetrieb die Hölzer in ein Schiffchen fallen läßt, aus dem sie dann durch besondere Vorrichtungen in die Schachteln gelangen, bezwecken andere Auslegemaschinen mit der Herausnahme aus dem Rahmen gleichzeitig die Einfüllung in die Schachteln. Von deutschen Konstruktionen sind die von Jettel, Sebold[39] und Beck zu nennen. Fig. 2 (S. 773) stellt die Verpackung der Schachteln in die Kisten dar.

Die Schachteln der „Schweden“ werden durch die in Fig. 3 (S. 774) abgebildete Maschine gleichzeitig auf zwei Seiten mit der amorphen Phosphor enthaltenden Reibmasse be-

strichen. Eine Vorrichtung zu dem nämlichen Zwecke, die zu Auber-villiers in Thätigkeit ist, zeigt Fig. 4.

Ein im März 1896 eingebrachter Gesetzentwurf nimmt für die französischen Staatswerkstätten die Einführung einer amerikanischen Maschine in Aussicht, welche angeblich die Zündhölzchen völlig automatisch herstellt. Hierbei gelangt u. a. die Phosphormasse aus dem Laboratorium durch Röhren nach der Tunkmaschine, die unter Glas-

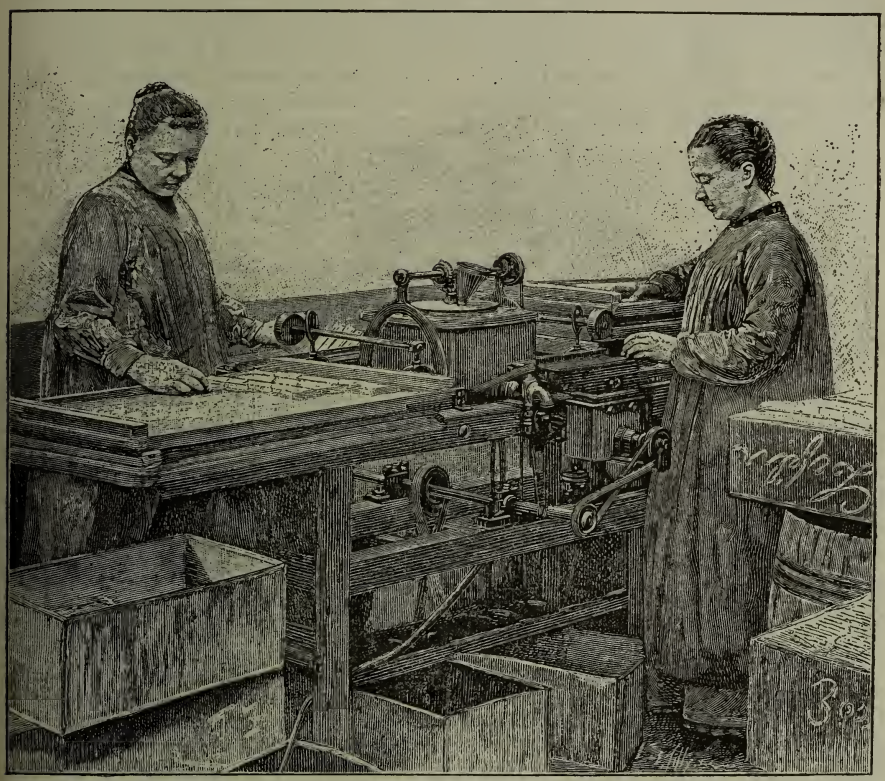


Fig. 4. Bestreichen der Schachteln der schwedischen Zündhölzer mit Zündmasse.

verschluß und Abzug völlig abgeschlossen arbeitet. Ebenso wird das Einlegen in die Schachteln ohne Zuthun der Arbeiter von der Maschine besorgt. Dabei läßt sich die Arbeiterzahl auf den dritten Teil der bisherigen bei gleicher Leistung der Werkstätten vermindern.

γ) Vorschriften gegen die Nekrose.

Die Gefährlichkeit der modernen Feuerzeuge veranlaßte frühzeitig den Erlaß von Vorschriften über Anfertigung, Versendung und Aufbewahrung von Zündwaren, so beispielsweise das Cirkularreskript des preußischen Ministeriums des Innern vom 12. Dezember 1842 über die feuersichere Anlage der Zündholzfabriken. Auch die Gefahren der Fabrikation für die Arbeiter wurden alsbald erkannt: schon 1823 findet sich der Tod eines Pharmaceuten bei der Anfertigung „oxydierter Schwefelhölzchen“ erwähnt[40]. Bestanden aber diese meist durch chlor-

saure Salze bewirkten Schädigungen vorwiegend in Verbrennungen und mechanischen Verletzungen, so erforderte das Bekanntwerden der chronischen Phosphorvergiftung, welche als „Phosphorismus chronicus" schon 1844 von M. Huß[41] erwähnt wird, und insbesondere die oben (S. 768) angeführte Phosphornekrose der Kinnlade, seltener des Oberkiefers, das Einschreiten der Behörden, das sich in der Schweiz durch den Bundesversammlungsbeschluß vom 23. Dezember 1879 bis zu einem gesetzlichen, vom 1. Januar 1881 bis zum 22. Januar 1882 in Kraft gebliebenen Verbote des Stangenphosphors bei der Zündwarenherstellung steigerte. Desgleichen ist in Dänemark ein solches Verbot seit dem 1. Januar 1875 bis heute giltig. — Die angeordneten Maßregeln, von denen als Beispiel eine von Günther[42] veröffentlichte Verfügung der Kreisdirektion zu Zwickau aus dem Jahre 1860 Erwähnung verdient, fanden in Deutschland einen Abschluß in den am 11. Juli 1884 erlassenen Ausführungsbestimmungen[43] zum Gesetz über die Anfertigung und Verzollung von Zündhölzern vom 13. Mai 1884[44]. Diese „Vorschriften über die in Anlagen, welche zur Anfertigung von Zündhölzern unter Verwendung von weißem Phosphor dienen, zu treffenden Einrichtungen" wurden als Bekanntmachung No. 2114 vom 8. Juli 1893 im Reichsgesetzblatt unverändert wiederholt. Es wird darin bestimmt

§ 1. Für jede der nachfolgend bezeichneten Verrichtungen: a) das Zubereiten der Zündmasse, b) das Betunken der Hölzer, c) das Trocknen der betunkten Hölzer, d) das Abfüllen der Hölzer und ihre erste Verpackung, müssen besondere Räume vorhanden sein. Diese Räume dürfen nur untereinander, nicht aber mit anderen Arbeitsräumen oder mit Wohn- und Geschäftsräumen in unmittelbarer Verbindung stehen. Es ist indessen eine unmittelbare Verbindung des für das Betunken der Hölzer bestimmten Raumes mit dem Einlegeraume, sowie des für das Abfüllen und die erste Verpackung der Hölzer bestimmten Raumes mit den Lagerräumen für fertige Ware gestattet. In jedem der bezeichneten Räume dürfen ausschliefslich diejenigen Arbeiten vorgenommen werden, für welche derselbe bestimmt ist; jedoch ist es erlaubt, in den zum Betunken der Hölzer bestimmten Räumen (b) auch das Schwefeln und Paraffinieren der Hölzer vorzunehmen.

§ 2. Die Räume, in welchen die im § 1 unter a, b, d bezeichneten Verrichtungen vorgenommen werden, müssen mindestens fünf Meter hoch, die Räume unter b und d feuersicher abgedeckt, die Trockenräume (c) in ihrem ganzen Umfange feuersicher hergestellt sein. Die Wände der Räume, in welchen die unter a, b, d bezeichneten Verrichtungen vorgenommen werden, müssen mit einem Anstrich von Kalkmilch versehen sein, welcher mindestens einmal halbjährlich zu erneuern ist, nachdem der frühere Anstrich gut abgerieben ist.

§ 3. Die Räume, in welchen Zündmasse bereitet wird, müssen so eingerichtet sein, dafs ein beständiger Luftwechsel stattfindet, welcher ausreicht, um entstehende Phosphordämpfe sofort abzuführen. Die Bereitung der Zündmasse darf nur in luftdicht geschlossenen Gefäfsen stattfinden, deren Füllöffnung so einzurichten ist, dafs sie zugleich als Sicherheitsventil wirkt. Gefäfse, in welchen Zündmasse enthalten ist, müssen stets gut bedeckt gehalten werden.

§ 4. Das Betunken der Hölzer mufs mittels solcher Vorrichtungen geschehen, welche das Eindringen der Phosphordämpfe in die Arbeitsräume ausschliefsen. Wird erwärmte Tunkmasse verwendet, so dürfen zum Betunken nur Vorrichtungen benutzt werden, welche für diesen Zweck von der höheren Verwaltungsbehörde besonders genehmigt sind.

§ 5. Die Räume, in welche betunkte Hölzer zum Trocknen gebracht werden, müssen ausreichend ventiliert sein. In künstlich erwärmten Trockenräumen darf die Temperatur 35 Grad Celsius nicht übersteigen. In jedem Trockenraume ist ein Thermometer anzubringen, an welchem durch eine in die Augen fallende, von aufsen wahrnehmbare Marke der höchste zulässige Temperaturgrad bezeichnet ist. Das Beschicken und Entleeren der Räume darf, sofern dazu das Betreten der letzteren erforderlich ist, nur stattfinden, wenn vorher mindestens eine halbe Stunde lang durch Oeffnen der Thüren und Fenster oder durch besondere Ventilationsvorrichtungen ein völliger Luftwechsel hergestellt ist.

§ 6. Die Abfüllräume, und sofern die erste Verpackung der Hölzer in besonderen Räumen erfolgt, auch diese, müssen so bemessen sein, dafs für jeden der darin beschäftigten Arbeiter ein Luftraum von mindestens 10 Kubikmeter vorhanden ist. Die gedachten Räume müssen mit Fenstern, welche geöffnet werden können, und mit ausreichend wirkenden Ventilationseinrichtungen versehen sein.

§ 7. Die in § 1 unter a, b, d bezeichneten Räume müssen täglich nach Beendigung der Arbeit gereinigt werden. Die dabei zu sammelnden Abfälle sind sofort nach beendigter Reinigung der Räume zu verbrennen.

§ 8. Der Arbeitgeber hat dafür zu sorgen, dafs die Arbeiter, welche in den im § 1 a bis d bezeichneten Räumen beschäftigt sind, einen besonderen Oberanzug oder eine auch den Oberkörper deckende Schürze tragen, und dafs dieselben diese Kleidungsstücke jedesmal beim Verlassen der Arbeitsräume in einem besonderen, getrennt von den letzteren herzurichtenden Raum ablegen und zurücklassen. In diesem Raume müssen abgesonderte Behälter zum Aufhängen der Arbeitsanzüge und der gewöhnlichen Kleidungsstücke, welche vor Beginn der Arbeit abgelegt werden, vorhanden sein.

§ 9. Der Arbeitgeber darf nicht gestatten, dafs die Arbeiter Nahrungsmittel in die Arbeitsräume mitbringen oder in denselben verzehren. Er hat dafür zu sorgen, dafs das Einnehmen der Mahlzeiten nur in Räumen geschieht, welche von den Arbeitsräumen, sowie von den An- und Auskleideräumen vollständig getrennt sind. Auch müssen aufserhalb der Arbeitsräume Vorrichtungen zum Erwärmen der Speisen vorhanden sein.

§ 10. Aufserhalb der Arbeitsräume, aber in unmittelbarer Nähe derselben, müssen für die Zahl der darin beschäftigten Arbeiter ausreichende Wascheinrichtungen angebracht und Gefäfse zum Zwecke des Mundausspülens in genügender Anzahl aufgestellt sein.

§ 11. Der Arbeitgeber hat dafür zu sorgen, dafs die Arbeiter vor dem Einnehmen der Mahlzeiten, sowie vor dem Verlassen der Fabrik sich die Hände gründlich reinigen, den Mund mit Wasser ausspülen und die während der Arbeit benutzten Oberkleider oder Schürzen ablegen.

§ 12. Der Arbeitgeber darf in den im § 1 unter a bis d bezeichneten Räumen nur Personen zur Beschäftigung zulassen, welche eine Bescheinigung eines approbierten Arztes darüber beibringen, dafs sie nicht an der Phosphornekrose leiden und vermöge ihrer Körperbeschaffenheit der Gefahr, von dieser Krankheit befallen zu werden, nicht in besonderem Mafse ausgesetzt sind. Die Bescheinigungen sind zu sammeln, aufzubewahren und dem Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) auf Verlangen vorzulegen.

§ 13. Der Arbeitgeber hat die Ueberwachung des Gesundheitszustandes der von ihm beschäftigten Arbeiter einem, dem Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) namhaft zu machenden approbierten Arzte zu übertragen, welcher im Laufe des ersten Jahres nach Inkrafttreten dieser Vorschriften monatlich, später vierteljährlich mindestens einmal eine Untersuchung der Arbeiter vorzunehmen und den Arbeitgeber von jedem ermittelten Falle einer Erkrankung an Phosphornekrose in Kenntnis zu setzen hat. Der Arbeitgeber ist verpflichtet, von jeder unter den Arbeitern vorkommenden Erkrankung an Phosphornekrose, sobald er durch den Fabrikarzt oder auf andere Weise davon Kenntnis erhält, dem Aufsichtsbeamten schriftliche Anzeige zu erstatten. Er darf an der Phosphornekrose erkrankte Arbeiter nicht ferner in den im § 1 a bis d bezeichneten Räumen beschäftigen.

§ 14. Der Arbeitgeber ist verpflichtet, zur Kontrolle über den Wechsel und Verbleib der Arbeiter ein Buch zu führen, welches Vor- und Zunamen, Alter, Wohnort, sowie den Tag des Ein- und Austritts jedes Arbeiters enthalten mufs. In dieses Kontrollbuch hat der Fabrikarzt das Ergebnis seiner Untersuchungen und den Tag der letzteren einzutragen. Dasselbe ist dem Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) auf Verlangen vorzulegen.

§ 15. In jedem Arbeitsraume mufs eine Abschrift oder ein Abdruck des § 2 des Gesetzes vom 13. Mai 1884 und der §§ 1 bis 14 dieser Vorschriften sowie eine Anweisung für die in dem betreffenden Raume beschäftigten Arbeiter an einer in die Augen fallenden Stelle aushängen. Ein Exemplar dieser Anweisung ist jedem Arbeiter welcher in den im § 1 unter a bis d bezeichneten Räumen beschäftigt werden soll, einzuhändigen.

§ 16. Neue Anlagen, in welchen Zündhölzer unter Verwendung von weifsem Phosphor angefertigt werden sollen, dürfen erst in Betrieb gesetzt werden, nachdem ihre Errichtung dem zuständigen Aufsichtsbeamten (§ 139 b der Gewerbeordnung) angezeigt worden ist. Der letztere hat nach Empfang dieser Anzeige schleunigst durch

persönliche Revision festzustellen, ob die Einrichtung der Anlage den erlassenen Vorschriften entspricht.

§ 17 etc.

Berlin, den 11. Juli 1884 (8. Juli 1893).

Das erwähnte Gesetz selbst verweist in § 1 die Zündholzherstellung, soweit dabei weißer Phosphor verwandt wird, in Anlagen, welche ausschließlich für die Herstellung von Zündhölzern benutzt werden, und beschränkt in § 2 die Verwendung von Kindern bez. jugendlichen Arbeitern in den Fabrikräumen. Die weiteren vier Paragraphen bestimmen Strafen, die Einführungsfrist und Zollsätze (s. Roth, S. 53 ff. dies. Bd.).

Layet[45] vermißt bei diesen „Vorschriften", die er mit dem Gesetz verwechselt, dessen Ausführungsbestimmung sie bilden, eine regelmäßige zahnärztliche Aufsicht. Daß diese ebenso zweckmäßige, als bei größeren Anlagen leicht durchführbare Anstellung eines Fabrikzahnarztes nicht vorgeschrieben wurde, erklärt sich aus der in Deutschland üblichen Auffassung des Kieferbrandes als eines Symptomes der allgemeinen Phosphorose oder, wie es in der Ueberschrift einer Abhandlung von M. Weihe[46] heißt: „Venosität des Blutes zufolge chronischer Vergiftung durch Einatmung von Phosphordämpfen". Dieser Ansicht steht die französische gegenüber, wonach die Kiefernekrose durch örtliche Wirkung von verstäubtem Phosphor auf kariöse Zähne und bloßliegende Kieferteile entsteht. Der Beginn der Erkrankung mit Zahnschmerzen und der gewöhnliche Eintritt von Genesung nach der Entfernung des Sequesters sprechen für die örtliche Deutung des Leidens, ebenso der Umstand, daß letzteres nicht sowohl in Phosphorfabriken, wo Phosphordämpfe massenhafter auftreten, als bei der Zündwarenherstellung vorkommt. Es bleibt auch zu beachten, daß die sogenannten Phosphordämpfe keinen Phosphor als solchen enthalten, sondern aus Wasserdampf mit etwas phosphoriger Säure nebst Spuren von Ozon und Phosphorwasserstoff (?) bestehen.

Aus zuverlässigen Wahrnehmungen ergiebt sich die Wichtigkeit der Zahnkaries für die Aetiologie der Nekrose. So kam beispielsweise in Bayern[47] ein Nekrosefall infolge eines einzigen von Karies befallenen Zahnes vor, obwohl der betreffende, sonst gesunde Arbeiter in einer musterhaft eingerichteten und betriebenen Fabrik bei der Abnahme der getunkten Rahmen alle zwei Stunden abgelöst und nach je zweiwöchiger Thätigkeit eine Woche lang im Freien beschäftigt worden war.

Die Aufmerksamkeit des Fabrikarztes auf das Gebiß der Arbeiter vermag die Thätigkeit des Spezialisten nicht zu ersetzen, denn dem ersteren fehlt in dieser Hinsicht, wie sich aus den amtlichen Mitteilungen über die Fabrikaufsicht ergiebt, die zahnärztliche Autorität. Der Fabrikinspektor verfügt dann bisweilen anders als der Fabrikarzt, und — seiner Meinung nach — mit besserem Erfolge[48]. Nach einem Berichte[49] wird die Durchführbarkeit der Zahnaufsicht von einem Fabrikbesitzer bezweifelt, da „viele Arbeiter eher die Zündholzfabrikation verlassen, als jeden kariösen Zahn ausziehen lassen würden". Diese Alternative zu stellen, ist aber unerläßlich, und ohne sie verfehlt das behördliche Einschreiten seinen Zweck. — Nach den neueren Berichten verlassen in der That viele Arbeiter lieber ihren Beruf, als daß sie sich Zahnoperationen unterziehen. Doch geschieht dies nicht immer; so zog im Regierungsbezirk

Kassel[50] ein Arbeiter die Entfernung von 23 schadhaften Zähnen der Entlassung aus der Arbeit vor.

Wie Magitot[51] berichtet, veranlaßte im Jahre 1894 die zahnärztliche Aufsicht einen Arbeiterausstand in den französischen Staatswerkstätten zu Pantin, Aubervilliers und dem pont de Flandre. Der staatliche Zahntechniker hatte sich allerdings nicht auf die Auslese und Ueberwachung der Arbeiter beschränkt, sondern mißbräuchlich Abscesse geöffnet, Zähne ausgezogen und sonst allerlei Operationen vorgenommen, für die solche Werkstätten der denkbar ungünstigste Ort sind.

Bei den drei Beratungen des Gesetzes im deutschen Reichstage[52] wurde nur die Einführungsfrist verlängert und die Zollbestimmung von der Minderheit beanstandet. Die „Begründung“[8] des Gesetzes weist nach, daß es — abgesehen von den Zolltarifsätzen — lediglich durch das beabsichtigte Verbot der Hausindustrie veranlaßt sei; denn zu den sonstigen Vorschriften über die Zündwarenherstellung wäre der Bundesrat laut der Gewerbeordnung ermächtigt. — Umsomehr fällt auf, daß dieses Verbot, wie sich in der Folge zeigte, nicht völlig zweifellos ausgedrückt wurde, und daß bei Zuwiderhandlung nicht ausschließlich der unternehmende Kapitalist, auch nicht mit Gefängnis, sondern nur mit unbedeutender, durch Zahlung von 300 M. zu umgehender Haft bedroht worden ist. Hiermit nicht im Einklange steht die an sich gewiß richtige Bedrohung der Verwendung von Kindern und jugendlichen Arbeitern in Fabrikräumen mit Geldstrafe bis zu 2000 M. oder 6 Monaten Gefängnis.

Die „Begründung“ hebt ferner hervor, daß nach dem Wortlaute von § 1 des Gesetzes dieselbe Anlage für die Herstellung von Zündhölzern aus weißem und von solchen aus rotem Phosphor benutzt werden darf. Es liegt sonach nicht, wie man hin und wieder angenommen hat, eine Rücksichtnahme auf die Gefahr vor, daß der weiße Phosphor bei Berührung mit anderen zu Zündwaren verwendeten Substanzen zu Explosionen Anlaß bietet*).

Die einzelnen Vorschriften der Ausführungs-Verordnung des Bundesrates bedürfen hier kaum einer Erläuterung. Der mindestens halbjährige Wandanstrich mit Kalkmilch wurde anscheinend aus demselben Grunde angeordnet, aus dem man früher Mundwässer mit Magnesia usta u. dergl. zur Neutralisierung der „Phosphorsäure“ vorschrieb. Mag diese Anschauung auch inzwischen veraltet sein, so erscheint die häufige Erneuerung des Wandverputzes, da sie zur gründlichen Reinigung der Räume Anlaß bietet, von großem Nutzen.

Chemische Vorbeugungsmittel werden durch die deutschen Bestimmungen nicht vorgeschrieben, wenn man nicht dahin das erwähnte Tünchen der Wände der Arbeitsräume mit Aetzkalk rechnen will. Man hat mehrfach zur Absorption der Phosphordämpfe durch Bildung von Phosphorkupfer Lösungen von Kupfersalzen vorgeschlagen. Villaret[20] empfiehlt als Mundspülwasser eine Lösung von Kaliumpermanganat, das Erdös[55] bei akuter Phosphorvergiftung anwandte. Verbreitet war die von Letheby angegebene Verwendung von Terpentinöl, das auch von den Arbeitern in offenen Fläschchen auf der Brust getragen wurde. Dieses hindert (wie andere ätherische Oele und auch Alkohol, Ammoniak, Chlor, schwefelige Säure u. s. w.) das Leuchten des Phos-

*) Die nicht ausdrücklich erwähnten Zündkerzchen sind in hygienischer Hinsicht den Zündhölzern bezüglich der Herstellung gleich zu achten.

phors. Seine von Köhler[56] durch Tierversuche nachgewiesene Wirkung ist deshalb begrenzt, weil die entstehende terpentinphosphorige Säure ($C_{10}H_{15}POH$) nach den Versuchen von Busch[57], der sie mit Dragendorff in Krystallen darstellte, selbst Phosphorwirkung, wenn auch in geringerem Maße, zeigt. Auch liegt die Gefahr der Terpentinvergiftung nahe. Trotzdem waren die in englischen und französischen Fabriken mit dem Terpentinöle gemachten Erfahrungen zufriedenstellend. Die Verwendung des Terpentinöls als Zusatz zur Zündmasse selbst in Form von Terpentin[34] wurde bereits oben (Seite 771) erwähnt.

Das von Heinzerling[23] erwähnte Einblasen von Wasserdämpfen in die Arbeitsräume und das von ihm empfohlene Ozonisieren der Luft durch Reibungselektrizität oder Siemens'sche Röhren zur Oxydation des Phosphors scheint nirgends angewandt worden zu sein.

δ) Erfolge der Vorschriften gegen die Nekrose.

Als Wirkung der deutschen Vorschriften 1884 wird (s. Seite 776) angeführt, daß in den nächsten Jahren nach Erlaß derselben in Deutschland keine Fälle von Phosphornekrose vorgekommen seien. In der That wurden von den amtlichen Quellen während einiger Jahre keine Nekrosefälle aufgeführt. Doch war dies nur ein zufälliges Zusammentreffen. Denn erstens erfolgt der Ausbruch der Nekrose bisweilen jahrelang nach dem Aufhören jedes schädlichen Einflusses, z. B. nach dem Aufgeben der Arbeit in der Zündwarenfabrik. Zweitens aber läßt sich die Durchführung so einschneidender Vorschriften bei der politischen Gestaltung Deutschlands nicht im gesamten Reichsgebiete sofort erwarten. In der That gelang selbst bis zum Jahre 1896 in den kleinsten Staaten, wie in Meiningen, Schwarzburg-Sondershausen u. a., nicht einmal die Beseitigung der Hausindustrie. Wie eine zu schlaffe Durchführung sogar des besten Gesetzes eine Lage verschlimmern kann, zeigt sich hierbei deutlich. So wurde 1887 amtlich aus Sachsen-Meiningen berichtet: „Es werden die Arbeitsräume tageweise an Hausarbeiter vermietet, welche die Zündmasse in ihren Wohnungen herstellen und in die Fabrik mitbringen". Während bis dahin die Hausindustrie einer sorgsamen Aufsicht wenigstens zugänglich war, wird sie später (1888) „zur Nachtzeit und in versteckten Räumen betrieben". Noch im Jahre 1894 wird für Meiningen das heimliche Fortbestehen der häuslichen Zündholzindustrie amtlich angenommen[58]. Man darf wohl vermuten, daß eine so betriebene Industrie sich meist der Unfallstatistik entzieht. Da aber die staatlichen Zwergbildungen einen geringen Minderwert auch hinsichtlich der Zündwarenherstellung darstellen, so war die Wirkung der angeführten Gesetze im allgemeinen recht günstig. Dies zeigt sich zunächst in der Verminderung der kleinen Betriebe, welche die zur gefahrlosen Bereitung der Zündmasse und zum Ersatze der Handarbeit beim Tunken nötigen Maschinen nicht anschaffen können.

Daß sich statistische Angaben hinsichtlich der Abnahme der Phosphornekrose schwer beibringen lassen, liegt zum Teil an der sachlichen Schwierigkeit, eine meist spät auftretende chronische Krankheit in Beziehung zu der schwankenden Zahl des häufig fluktuierenden Arbeitspersonals zu bringen. Für die Jenenser Klinik, in welcher die Thüringer Fälle meist zur Behandlung kommen, beziffert Kuipers[18] die Zahl von 1857 bis 1890 auf 56 oder jährlich 1,7; seit 1890 bis 1895 auf 18 oder jährlich 3,6! E. Schuler[59] findet für die Schweiz in der Zeit der Phosphorzündholzherstellung auf 100 Arbeiter jährlich 4,3

bis 7,3 Nekrosefälle, die sich allmählich auf 0,7 bis 1,2 verminderten. Mit der durchschnittlichen Arbeitsdauer von 5—20 Jahren vervielfacht, erhält man die hohen Werte von 10 Proz. und mehr, welche Manche angeben. Nach Bührer[60] sollen in einigen schweizerischen Fabriken gegen 40 Proz. der Arbeiter an Nekrose leiden. Nach Hirt tritt die Erkrankung durchschnittlich nach fünfjähriger Arbeitszeit ein, doch verhalten sich die einzelnen Fälle sehr abweichend. So erkrankte ein Arbeiter in Schleswig[61] erst nach 40-jähriger Beschäftigung, nachdem er sich in letzter Zeit dem Trunke ergeben hatte.

Noch schwieriger, als die Erkrankungshäufigkeit, läßt sich bei dem Kieferbrand eine Sterblichkeitsziffer feststellen; nach amtlichen Berichten der Fabrikinspektoren in der Schweiz soll dort je einer von 2100 Arbeitern an diesem Leiden zu Grunde gehen, es würde dies nicht ganz 0,05 Proz. Mortalität ergeben.

Die außerdeutsche Gesetzgebung beruht im wesentlichen auf den nämlichen Grundsätzen, wenngleich der Grundgedanke der deutschen, nämlich bei thunlicher Wahrung der Freiheit der Industrie in technischer und persönlicher Hinsicht der Phosphornekrose durch Beseitigung der Hausindustrie, Lüftung, Reinlichkeit, ärztliche Aufsicht und Anzeigepflicht vorzubeugen, im Auslande bisher nirgends so folgerichtig, als bei uns, durchgeführt wurde. Den größten Reichtum an oft wechselnden Vorschriften weist die Schweiz auf, die sich seit 1882, ebenso wie Oesterreich seit 1885, das schwedische Gesetz vom 18. Februar 1870 zum Vorbilde nahm. Die hauptsächliche Eigentümlichkeit dieses Gesetzes besteht in der Forderung eines Befähigungsnachweises des Betriebsleiters. Belgien beschränkte den Phosphorgehalt der Zündmasse auf 10 Proz. und, falls sie warm verarbeitet wird, auf 8 Proz.; auch verbot es seit 1890 Zündwaren mit höherem Gehalte. England[62] nahm in das Fabrik- und Werkstättengesetz von 1878 einige Bestimmungen über Lüftung, Luftraum, Kinderbeschäftigung u. s. w. in den Zündwarenfabriken auf. Frankreich, Griechenland, Serbien und Rumänien monopolisierten die Zündwarenherstellung, Rußland, Portugal, Italien beabsichtigen dasselbe. In Dänemark wurde, wie oben (Seite 776) erwähnt, seit dem 1. Januar 1875 der gewöhnliche Phosphor bei der Zündwarenherstellung verboten.

ε) Sonstige Symptome des Phosphorismus und Statistik.

Im Vergleiche zur Phosphornekrose treten die sonstigen Symptome der chronischen Phosphorvergiftung sehr zurück, insbesondere Verdauungsstörungen und Disposition zum Abortus (Seite 768). Verschieden sind die Meinungen über den Einfluß auf die Respirationsorgane. Während Hirt[63] unter den Phosphorarbeitern einen hohen Prozentsatz (25 bis 30 Proz. der innerlich Erkrankten) an Phthisikern beobachtete, andere auch Bronchialkatarrhe, sogar Blutspucken und letal verlaufende Pneumonien fanden, wird zumeist ein schädlicher Einfluß auf die Atmung geleugnet. Sogar in der Hausindustrie, wo die Phosphormasse in der Küche oder dem gemeinsamen Wohn- und Schlafraume bereitet und das Tunken ebendaselbst vorgenommen wurde, soll kein solcher Einfluß nachweisbar gewesen sein.

F. Ris[64] hält die „Fabriken chlorfreier Phosphorzündhölzchen" für so zuträglich, daß man darin Genesende beschäftigen und solche Arbeit bei günstiger Gebirgslage der Fabrik „weniger bemittelten Kur-

bedürftigen" empfehlen könne. Selbst in den „Chlorzündholzfabriken" blieben die Erkrankungen auch unter Berücksichtigung der Phosphornekrose hinter den Erkrankungszahlen der Anstreicher, Schriftsetzer und anderer, der Bleivergiftung ausgesetzter Arbeiter zurück.

Kann man auch dieser Ansicht nicht allenthalben beipflichten, so ergiebt sich immerhin aus den Berichten der Fabrikinspektoren, daß im ganzen die Zündwarenherstellung — abgesehen von der Gefahr der Nekrose — keine spezifischen Schädigungen und nur eine unbedeutende Anzahl mechanischer Verletzungen und Verbrennungen bewirkt. Sollte eine Beeinflussung der Atmungswerkzeuge stattfinden, so würden hierzu keine besonderen Schutzvorrichtungen nötig sein, sondern die gegen die Nekrose vorgeschriebene reichliche Lüftung und Reinlichkeit genügen. In den französischen Staatswerkstätten kommen Entzündungen der Streichholzpakete häufig vor, was Schlösing[31] zur Analyse der Verbrennungsgase von Zündmassen veranlaßte. Zur Bekämpfung der brennenden Phosphormassen wird Sand angewendet, doch soll zur Beseitigung der Dämpfe das Aufstreuen von Sägespähnen besser sein[34].

Ein statistischer Vergleich der Erkrankung und Sterblichkeit der meist in gedrückten Verhältnissen lebenden Zündwarenarbeiterfamilien mit dem gut gelohnten, durchweg männlichen Arbeiterpersonale der beiden großen Phosphorfabriken gestattet keinen Rückschluß auf die Zuträglichkeit der Arbeit.

ζ) *Phosphorfreie Zündwaren.*

Die Herstellung phosphorfreier Zündwaren fällt gänzlich unter den Gesichtspunkt der Feuerwerkerei und der Fabrikation explosiver Stoffe. Beachtenswert ist in dieser Hinsicht das schweizerische Regulativ[59] vom 25. Mai 1880, „betreffend Einrichtung und Betrieb von Fabriken, welche Zündhölzchen mit explosiven Bestandteilen herstellen".

η) *Monopol und Phosphorverbot.*

Schließlich bleiben noch die beiden Zeitforderungen des Zündwarenmonopols und des Verbotes des gewöhnlichen Phosphors zu berühren, welche meist diejenigen stellen, die, wie z. B. Brouardel[65], die Möglichkeit einer sicheren Vorbeugung der Phosphornekrose überhaupt bezweifeln. Das neuerdings von Schuler[66] geforderte Zündholzmonopol kommt für die Gesundheitspflege nur insofern in Frage, als es die Vereinigung der Industrie in wenigen großen Werkstätten gestattet und einen Druck auf die Arbeiter durch Beseitigung des freien Mitbewerbes ausschließen würde. Daß aber beides keine notwendige und nützliche Folge der Monopolisierung ist, zeigt die Lage der Arbeiter in den seit dem 1. Januar 1890 verstaatlichten Fabriken in Frankreich, wo das Monopol bis in die neueste Zeit nicht einmal die heimliche Hausindustrie ganz zu beseitigen vermochte, im Gegensatz zu England, wo Bryant und May die Konkurrenz erfolgreich bekämpft haben. Es erscheint daher die Forderung eines Monopols, dessen finanzielle und volkswirtschaftliche Bedeutung*) an dieser Stelle nicht in Frage kommt, in hygienischer Hinsicht unbegründet.

*) In Frankreich betrugen (1894) die Ausgaben zum Betriebe des Monopols 6 Millionen Francs, wovon $^1/_3$ auf Löhne und Gehälter kommen. Vom Auslande bezogen,

Das Verbot des gewöhnlichen Phosphors wird vielfach in den amtlichen Berichten der Fabrikinspektoren und in einer Anzahl Einzelschriften, worunter die von Custer[67] wegen der Litteraturangaben zu nennen ist, verlangt. Bereits Nowak[68] wies jedoch auf das Bedenkliche dieser Forderung hin, und in der Schweiz blieb das oben (S. 776) erwähnte Verbot des weißen Phosphors vom 23. Dezember 1879 nur anderthalb Jahre in Kraft. — Eine Schwierigkeit zeigte sich dort zunächst hinsichtlich der Feuergefährlichkeit der ohne Phosphor wirksamen Zündwaren beim Versande und Gebrauche. Die moderne Technik vermag zwar eine beliebige hohe Empfindlichkeit der Zündmasse zu erreichen — sie verfügt bekanntlich über Stoffe, die schon beim Anhauchen explodieren, — dagegen konnte sie bisher nicht ohne Zuhilfenahme von Phosphor die Empfindlichkeit der Masse nach unten sicher begrenzen. Vielmehr tritt bisweilen bei nur leiser Berührung oder selbst freiwillig Entzündung oder Explosion ein. Schlösing[31] sieht den Grund davon darin, daß alle phosphorfreien Zündmassen in dem Kaliumchlorat den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff enthalten. Infolgedessen werden sie sich, falls sie hinreichend empfindlich sind um auf Tuch Feuer zu fangen, auch bei gegenseitiger Reibung in der Schachtel entzünden können. Diese Gefahr liegt bei den Phosphorzündhölzern nach Schlösing deshalb nicht vor, weil diese des Sauerstoffs der freien Luft zur Verbrennung bedürfen.

Die schwedischen Hölzer zeigen den Mangel der Selbstentzündung zwar nicht, da sie sich bekanntlich nur an glatten Flächen, wie Fensterscheiben, oder an einer phosphorhaltigen Reibfläche*) entzünden. Jedoch ist ihre Herstellung keineswegs ungefährlich. Popper[69] führt eine Explosion zu Göteborg an, „welcher 50 Arbeiter zum Opfer fielen", Nowak[68] eine solche (dieselbe?) ebenda, wo „41 Arbeiter mit in die Luft flogen". — Das gegen die Explosionsgefahr gerichtete Schweizer Regulativ vom 25. Mai 1880 wurde bereits (S. 782) angeführt. — Ebensowenig ist diese Fabrikation ungiftig. Abgesehen von der durch F. Ris[64] hervorgehobenen Giftigkeit der Chlorate, bleibt zu beachten, daß der zu den Reibflächen der Schwedenschachteln nötige rote Phosphor bisher nur aus dem gewöhnlichen gewonnen werden konnte. Hat nun auch seine Darstellung bei Verwendung des völlig geschlossenen Apparats von Arthur Albright[70] keine Gefahr, so ist dagegen die Trennung des erhaltenen roten von dem noch unveränderten weißen Phosphor (durch Oxydierenlassen des letzteren und Auswaschen oder durch Behandeln in Schwefelkohlenstoff, worin der rote unlöslich ist, oder durch Kochen mit Natronlauge nach Coignet oder durch Einstreuen in eine wässerige Chlorcalciumlösung von 38 bis 40° B, worin der rote Phosphor untersinkt u. s. w.), derart umständlich, daß die Handelsware meist (neben etwas Arsen) noch einige Hundertstel weißen Phosphors enthält, wie sich leicht durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff nachweisen läßt. Dies erklärt auch

würden die Zündhölzer dem Staate nur $^2/_3$ seiner dermaligen sachlichen Auslagen verursachen. Er könnte dabei seine jetzige Arbeiterschaft, ohne sie zu beschäftigen, weiter bezahlen und würde trotzdem jährlich noch 150 000 Francs gutmachen[54]. — In Oesterreich-Ungarn erwartet man von einer Banderolesteuer auf die Schachteln die Unterdrückung der notdürftig sich durchschlagenden kleineren unter den dermaligen 75 Zündholzfabriken, von denen 20 in Oesterreich ausschliefslich schwedische Hölzer erzeugen.

*) Mit Recht bemerkt B. Schultze[29]: „Die vielfach auf den Schachteletiketten vorhandene Angabe, dafs die Zündhölzchen nur auf den Reibflächen der Schachteln oder auf eigens präparierten Reibflächen entzündlich seien, ist daher eine grobe Unwahrheit."

hinreichend die Fälle von Phosphornekrose bei Arbeitern, die von jeher oder wenigstens seit Jahren ausschließlich mit rotem Phosphor beschäftigt waren.

Der Phosphorgehalt eines gewöhnlichen Streichhölzchens beträgt nur 0,0001 bis 0,00075 g*), während das „deutsche Arzneibuch" (1891) als höchste Einzelgabe 0,001, als Tagesgabe 0,005 gestattet und die tödliche Gabe bei Erwachsenen, wie S. 768 erwähnt, 0,2 bis 0,5 g beträgt. Es konnte sich deshalb ein fahrender Künstler[72] als Phosphorzündhölzchenfresser sehen lassen; derselbe erlag erst nach Monaten als er seine Vorführung wegen starken Zuspruchs häufig wiederholen mußte, der akuten Vergiftung. Die Bequemlichkeit beim Gebrauche kommt kaum in Frage, denn während die gewöhnlichen Phosphorhölzer leichter entzündbar sind, entwickeln sie unmittelbar nach dem Entflammen schwefelige Säure und sind deshalb erst nach etwa 5 bis 10 Sekunden zum Anzünden zu verwenden. Auch der Preis giebt keinen Ausschlag, da die besten Phosphorhölzer ebensoviel kosten, als die billigsten Schweden, nämlich etwa 14 Pfennige das Tausend. Schlösing[31] sieht den Grund der Beliebtheit der gewöhnlichen Hölzer gegenüber den Schweden darin, daß die Mehrzahl der französischen Käufer die Zündhölzer frei ohne Schachtel in der Tasche zu tragen und an der Kleidung selbst zu entzünden gewohnt sei.

Es dürfte deshalb auch die Anschauung, zu welcher der anläßlich des Reichstagsbeschlusses vom 27. Juni 1879 niedergesetzte Ausschuß[8] gelangte, noch heute richtig sein, daß nämlich ein Verbot des gewöhnlichen Phosphors, solange ein solches sonst nur in Dänemark besteht, die deutsche Zündholzherstellung gegenüber Schweden und Oesterreich-Ungarn lahm legen würde, ohne zur Verhütung der Phosphornekrose unbedingt erforderlich zu sein. Dieser Erkrankung wird man vielmehr durch die gänzliche Unterdrückung der bei diesem Thätigkeitszweige in hygienischer Hinsicht unstatthaften Hausindustrie, ferner durch thunliche Erschwerung des Kleingewerbes, sowie durch eine fortlaufende, unter zahnärztlicher Mitwirkung stattfindende Aufsicht über die großen Betriebe bis dahin vorzubeugen haben, wo die Phosphorfrage durch die Erfindung eines noch billigeren, aber ebenso zuverlässigen, dabei aber ungiftigen Feuerzeugs sich erledigt.

d) Andere Verwendungen des Phosphors.

Außer zu Zündwaren findet der Phosphor nur wenig Verwendung: nämlich in der Metallurgie zu Phosphorbronce, bei deren Herstellung nach Heinzerling[23] u. A. chronische Phosphorvergiftung vorkommen soll; in der Pharmacie zur Latwerge als Rattengift und in anderen Formen als Stimulans, Antiparalyticum, Aphrodisiacum u. s. w., sowie auch bisweilen zur Darstellung des Acidum phosphoricum. Die Anwendungen als Düngemittel, ferner zur Horsford'schen Brotherstellung ohne Gärung u. s. w. kommen hier nicht in Frage, da hierzu der Phosphor nicht als solcher, sondern ausschließlich als ungiftige Säure verwandt wird (vergl. 3. Band, 1. Abt., S. 247).

*) A. Smita und Ludwig[71] fanden 0,000167 bis 0,00178, meist aber 0,0005 bis 0,001; daneben an Phosphorsäure in 100 Köpfchen 0,0064 bis 0,008 g.

1) **R. v. Wagner**, *Handbuch der chemischen Technologie*, 13. *Aufl. von Ferdin. Fischer*, *Leipzig* 1889, 513.
2) **R. Kobert**, *Lehrbuch der Intoxikationen*, *Stuttgart* 1893, 415—430; *Litteraturnachweis dortselbst* 429 *u.* 430.
3) **H. Gebauer**, *Volkswirtschaft im K. Sachsen*, *Dresden* 1893, 2. *Bd.* 404.
4) *Chemikerzeitung* 19. *Bd.* 284.
5) **Fr. Kleinmann**, *Die Phosphornekrose*, *monographisch für praktische Aerzte u. Zahnärzte bearbeitet*, *Leipzig* 1883.
6) *Foreign Office* 1895, *annual series No.* 1638.
7) *Statistik des Deutschen Reichs*, *N. F.* 7. *Bd.* 2. *Abschnitt*, *Berlin* 1886, 220—225.
8) *Sammlung sämtlicher Drucksachen des Reichstages*, 5. *Legislaturperiode* 4. *Session* 1884, 2. *Bd. No.* 23, 4—11.
9) *Deutsche Patentschrift No.* 71 259.
10) **Hugo Fleck**, *Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation*, *Leipzig* 1855, 12—14.
11) **Hugo Fleck**, *Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen* [*aus dem unter* 33) *nachstehend angeführten Handbuche*], 2. *Aufl.*, *Braunschweig* 1878, 36.
12) *Zeitschrift für anorganische Chemie* (1893) 399—403.
13) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien* 1. *Bd.* 25, 48; 4. *Bd.* 59, 156.
14) *Chemikerzeitung* (1891) 851.
15) **H. v. Ziemssen**, *Handbuch der speziellen Pathologie* 15. *Bd.* 2. *Aufl.*, *Leipzig* 1880, 324—338.
16) *Deutsche Medizinalzeitung* (1895).
17) *Deutsche medizinische Wochenschr.* (1893) *No.* 1.
18) **Joh. Kuipers**, *Phosphornekrose*, *Inaug.-Diss. Jena* 1895
19) **T. F. Allen**, *Phosphor*, *eine Vorlesung*, *Arch. f. Homöopathie* 5. *Bd.* 37.
20) **Villaret** *in H. Albrecht*, *Handbuch der prakt. Gewerbehygiene*, *Berlin* 1896, 105—109.
21) **Wegner**, *Einfluſs des Phosphors auf den Organismus*, *Virchow's Arch.* 55. *Bd.* 11.
22) **Billroth**, *Chirurgische Erfahrungen*, *Langenbeck's Arch.* 10. *Bd.* 75.
23) **Ch Heinzerling**, *Gefahren u. Krankheiten in der chemischen Industrie*, 6. *Heft*, *Halle* 1886, 341—383.
24) **J. G. Krünitz**, *Oekonomisch-technische Encyklopädie* 112. *Bd.*, *Berlin* 1809, 656.
25) *Prometheus* 7. *Bd. No.* 332 *vom* 12. *Febr.* 1896, *S.* 309.
26) *Zeitschrift für angewandte Chemie* (1894) 268. — *Naturwissenschaftliche Rundschau* (1895) *No.* 19, 245.
27) *Med. Jahrb. des K. K. österreichischen Staates* 51. *Bd.* 257.
28) **v. Bibra** *u.* **Geist**, *Krankheiten der Arbeiter in den Phosphorzündhölzchenfabriken*, *Erlangen* 1847.
29) **Dingler** 283. *Bd.* 275.
30) *Pharmaceutische Centralhalle* 36. *Bd.* 447.
31) **Th. Schlösing**, *Allumettes à pâtes explosives*, *Comptes rendus de l'académie des sciences* 121. *Bd.* 331.
32) *Chemikerzeitung* 16. *Bd.* 670.
33) **P. Bolley** *u.* **K. Birnbaum**, *Handbuch der chemischen Technologie* 6. *Bd.* 3. *Gruppe* 3. *Abteilung*: „*Zündwarenfabrikation*“, *Braunschweig* 1871.
34) *Bericht der K. K. Gewerbe-Inspektoren über ihre Amtsthätigkeit im Jahre* 1894, *Wien* 1895, 240 *u.* 241.
35) **Josef Freitag**, *Die Zündwarenfabrikation*, *A. Hartleben's chemisch-technische Bibliothek* 7. *Bd.* 1. *Aufl.*, *Wien* 1876, 39; 2. *Aufl.*, *ebenda* 1887, 47 *u.* 48.
36) **C. Häussermann**, *Sprengstoffe und Zündwarenübersicht über die bis zum* 26. *Juni* 1893 *ausgegebenen deutschen Patentschriften in Klasse* 78, *Stuttgart*, *J. B. Metzler* 1894.
37) *Deutsche Patentschrift No.* 68 957.
38) *Desgleichen No.* 7350, *Klasse* 78.
39) *Desgleichen No.* 12 113 *und No.* 17 857, *Klasse* 78.
40) **B. Ramazzini**, *Krankheiten der Künstler u. Handwerker*, *bearbeitet v. Ph. Patissier*, *deutsch v. J. H. G. Schlegel*, *Ilmenau* 1823, 252.
41) *Hygiea*, *Stockholm* 6. *Bd.* 416—419, *angeführt nach dem Index-Catalogue des Surgeon General's Office in Washington* 11. *Bd.* 113.
42) **Krug's** *Zeitschrift für Verwaltungspraxis* 1. *Bd.* 1; *auszugsweise abgedruckt u. a. in Louis Pappenheim*, *Beiträge zur exakten Forschung u. s. w.* 4. *Heft*, *Berlin* 1862, 155.
43) *Centralblatt für das Deutsche Reich* 12. *Bd.* 195—197.
44) *Reichsgesetzblatt* (1884) *No.* 14, 49 *u.* 50; (1893) *No.* 27, 209—212.
45) **Layet**, *Hygiène industrielle*, *Paris* 1894, 6. *Bd. von*: „*Jules Rochard*, *Encyclopédie d'hygiène et de médecine publique*“ 517.
46) *Mediz. Zeitung*, *Berlin* 1853, 22. *Bd.* 201.

47) *Jahresberichte der K. bayerischen Fabriken- und Gewerbe-Inspektoren (für* 1891) 47.
48) *Amtliche Mitteilungen aus den Jahresberichten der mit Beaufsichtigung der Fabriken betrauten Beamten, Berlin* 1889, 14. *Bd.* 226 *u.* 227.
49) *Wie oben* 48) *und gleichlautend im Jahresbericht der K. bayerischen Fabrik- u. Gewerbe-Inspektoren (für* 1893) 105.
50) *Jahresbericht der K. preufsischen Regierungs- und Gewerberäte etc. für* 1894, *Berlin* 1895, 431.
51) *Revue d'hygiène* (1894) 16. *Bd.* 497.
52) *Stenographische Berichte über die Verhandlungen des Reichstages* 5. *Legislaturperiode* 4. *Session* (1884) 1. *Bd.* 125, 354, 418.
53) **Eduard Maria Oettinger**, *Moniteur des Dates, Leipzig, t. troisième*, 1867, 41.
54) *L'Illustration, Journal universel, Paris* (1895), *No.* 2720, 105. *Bd.* 305.
55) **Erdös**, *Pest. mediz. chirurg. Presse* (1892) *No.* 41.
56) **Köhler**, *Chemisches Verhalten des Phosphors zum Terpentinöl und die antidotarische Wirkung des letzteren bei der Phosphorvergiftung, Berl. klin. Wochenschr.* (1870) *No.* 50, *Chem. Centralbl.* (1871) *No.* 5.
57) **Busch**, *Versuche über die Wirksamkeit des Terpentinöls als Antidot, Inaug.-Dissert. Dorpat* 1892.
58) *Wie oben* 48), 12. *Bd.* 202 *und* 18. *Bd.* 309.
59) **Heinrich Braun**, *Archiv für soziale Gesetzgebung und Statistik, Berlin* 1892, 5. *Bd.* 72, 85.
60) **Bührer**, *Chemikerzeitung* 16. *Bd.* 1692.
61) *Wie oben* 50), 270 *u.* 271.
62) **Otto W. Weyer**, *Englische Fabrikinspektion, Tübingen* 1888, 227.
63) **Ludwig Hirt**, *Krankheiten der Arbeiter*, 1. *Abteilung* 3. *Teil, Leipzig* 1875, 115.
64) **F. Ris**, *Beiträge zur Chirurgie, Festschrift gewidmet Theodor Billroth, Stuttgart* 1892, 174—193.
65) **Brouardel**, *Mémoires de l'académie de médecine de Paris, Séance du* 4 *décembre* 1888.
66) **F. Schuler**, *Studien zur Frage des Zündholzmonopols, in dem vorstehend unter* 59) *angeführten Archiv* 5. *Bd.* 70—96.
67) **Gustav Custer**, *Fort mit den giftigen Phosphorzündhölzchen! Zürich und Stuttgart* 1887.
68) **J. Nowak**, *Lehrbuch der Hygiene, Wien* 1881, 737.
69) **M. Popper**, *Lehrbuch der Arbeiterkrankheiten, Stuttgart* 1882, 316 *u.* 319.
70) *Vergl. oben* 23), 353.
71) **Friedreich's** *Blätter für gerichtliche Medizin, von Messerer* (1895) 134.
72) *Deutsche medizinische Wochenschr.* (1894).
73) *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1894) 654.

Verzeichnis der Abbildungen.

Die Abbildungen sind entnommen L' Illustration, Journal universel, Paris 1895, No. 2720.

HYGIENE DER CHEMISCHEN GROSSINDUSTRIE.

3. ORGANISCHE BETRIEBE.

BEARBEITET

VON

DR. F. GOLDSCHMIDT,
ARZT IN NÜRNBERG.

MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT.

Inhaltsübersicht.

(*Die Abschnitte A—E sind von Dr.* **Goldschmidt**, *der Abschnitt F von Dr.* **Weyl** *bearbeitet.*)

Seite

A. Die Leuchtgasindustrie 793
1. Fabrikation von Leuchtgas aus Steinkohlen 793
2. Aufbewahrung und Fortleitung des Leuchtgases 797
3. Herstellung von Leuchtgas aus anderen Materialien . . . 798
4. Ausbeute an Leuchtgas bei der Fabrikation 799
Litteratur 799
5. Eigenschaften des Leuchtgases 800
a) Chemische 800
b) Physiologisch-toxische 802
Litteratur 804
6. Gefahren bei der Herstellung und dem Betriebe des Leuchtgases und deren Verhütung 805
a) Gefahren für die Arbeiter in den Gasfabriken und ihre Verhütung 805
b) Gefahren für die öffentliche Wohlfahrt und ihre Verhütung 807
c) Gefahren bei der Fortleitung des Gases in die Wohnungen und ihre Verhütung 809
Litteratur 813
7. Die gesetzliche Regelung der Anlage von Leuchtgasfabriken 813
Unfall-Verhütungsvorschriften für Gas- und Wasserwerke 814
Litteratur 817

B. Die Teerindustrie 817
1. Gewinnung des Teers 817
2. Eigenschaften und Bestandteile des Teers 818
3. Verwendung des Teers 819
4. Gefahren bei der Gewinnung und Verwendung des Teers und deren Verhütung 820
5. Destillation des Teers 822

Seite

6. Gefahren und Gesundheitsschädigungen bei der Teerdestillation und deren Verhütung 828
Litteratur 829

C. Die Industrie der Teerfarben 830
I. Die Rohstoffe 830
1. Benzol 830
2. Naphtalin 830
3. Karbolsäure 831
4. Anthracen 833
5. Pyridin und Chinolin 833
Denaturierter Spiritus 834
Litteratur 835
II. Die Zwischenprodukte 836
1. Nitrobenzol 837
Litteratur 838
2. Nitrotoluol, Binitrobenzol, Azobenzol 839
Litteratur 839
3. Anilin 839
Litteratur 841
4. Naphtole 842
Litteratur 842
5. Resorcin 842
III. Die Teerfarbstoffe 843
1. Allgemeines 843
2. Einteilung der Teerfarbstoffe 843
3. Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der Teerfarbstoffe 844
Litteratur 849
4. Gesundheitsschädigungen in den Farbenfabriken und deren Verhütung 850
Litteratur 853
5. Gesetzliche Bestimmungen 853

D. Die Petroleumindustrie 853
1. Vorkommen und Eigenschaften des Rohöles 853
Litteratur 853
2. Rektifikation des Erdöles 854
Litteratur 856
3. Eigenschaften und Verwendung des Petroleums und der übrigen Destillationsprodukte des Erdöles 857
4. Gefahren bei der Herstellung und technischen Verwendung des Petroleums 859
Litteratur 861

Seite
5. Gefahren durch Benutzung schlecht konstruierter Lampen . 862
Litteratur 863
6. Die Anlage der Petroleumfabriken 863
Litteratur 864
7. Lagerung und Versand des Petroleums 864
Litteratur 864
8. Löschen des brennenden Petroleums 865
Litteratur 865
9. Gesetzliche Bestimmungen 865
Litteratur 869

E. Die Industrie der Firnisse, Harze, des Kautschuks und der Guttapercha 869

I. Firnisse 869
1. Oelfirnisse 870
a) Herstellung 870
b) Gefahren bei der Herstellung 870
c) Verhütung der Gefahren 870
2. Oellackfirnisse 873
a) Herstellung 873
b) Gefahren bei der Herstellung 873
c) Verhütung der Gefahren 873
3. Weingeistfirnisse 874
4. Kautschukfirnisse 874
5. Terpentinölfirnisse 874
Litteratur 876

II. Harze 876
1. Das Terpentin 877
a) Vorkommen, Gewinnung und Verarbeitung . . . 877
b) Verwendung des Terpentins und des Terpentinöles . 877
c) Toxische Eigenschaften des Terpentinöles 878
d) Gesundheitsstörungen bei Arbeitern, die mit Terpentinöl beschäftigt sind 878
2. Der Schellack 879
3. Der Asphalt 879
Litteratur 880

III. Kautschuk 880
1. Vorkommen und Gewinnung des Kautschuks 880
2. Eigenschaften 880
3. Kautschukfabrikation 880
4. Verwendung des Kautschuks 881
5. Gefahren und Gesundheitsstörungen bei der Fabrikation von Kautschuk und deren Verhütung 882

Seite
a) der Arbeiter 882
b) der Anwohner 885
Litteratur 886
IV. Guttapercha 886
Litteratur 887
Verzeichnis der Abbildungen 887

F. Rhodan- und Cyanverbindungen bearbeitet von Dr. med. Th. Weyl in Berlin 893

Register 899

A. Die Leuchtgasindustrie.

1. Die Fabrikation von Leuchtgas aus Steinkohlen.

Wenn auch die Kenntnis brennbarer Gase bereits eine alte, den Chemikern des siebzehnten Jahrhunderts vertraute war, so ist doch die Verwendung derselben zu Leuchtzwecken erst in unserem Jahrhundert (von 1812 an) eine allgemeinere geworden. Die Herstellung des Leuchtgases ist aus einer großen Anzahl in der Natur vorkommender Minerale, wie auch aus einer Reihe anderer von diesen herrührender, aber erst gelegentlich anderweitiger chemischer Bearbeitung gewonnener Körper möglich. So liefern Braunkohlen, Holz, Torf, Fette, Oele, Harze, Seifen, Petroleum und die Rückstände der Petroleumdestillation, Pech, Paraffin, Wollabfälle und Knochen bei der Destillation Leuchtgas; aber die allgemeine Darstellung des Leuchtgases im Großbetriebe beruht auf der trockenen Destillation der Steinkohle. Diese liefert bei Glühhitze und thunlichster Absperrung der Luft Gase, unter denen besonders Leuchtgas in großen Mengen sich zeigt, als Nebenprodukte das ammoniakhaltige wässrige Destillat und den Steinkohlentheer, endlich als festen Rückstand den Koks. Von den verschiedenen Arten der Steinkohlen eignen sich zur Erzeugung von Leuchtgas am besten die Fettkohlen (Gaskohlen), welche reich an Wasserstoff, arm an Sauerstoff sind und beim Erhitzen viel sauerstoffarme und kohlenstoffreiche Gase liefern. Hochgeschätzt ist die englische Kannelkohle, welche leider immer seltener und teurer wird. In Deutschland werden vorwiegend oberschlesische, westfälische und Saarkohlen benutzt[1].

Bei der Herstellung des Leuchtgases sind drei Phasen zu unterscheiden: die Destillation, die Kondensation und die Reinigung des Gases[1].

a) Die Destillation (Fig. 1, 2, 3, S. 794). Diese geschieht in Chamotteretorten aus bestem, feuerfestem Thon, ca. 3 m lang, 30—40 cm weit, deren Querschnitt eiförmig oder von der Form eines liegenden D ist.

Diese Retorten sind offen zur Aufnahme eines gußeisernen Mundstückes; 5—7 oder in größeren Betrieben 10—12 solcher horizontal liegender Retorten werden in einen Ofen eingemauert, sodaß nur der Hals mit Mundstück vorn herausragt, und werden meist durch Gasfeuerung auf beginnende Weißglut erhitzt.

Die Gasretorten (*A*) werden durch die im Generator (*B*) entwickelten Gase, welche sich bei *CCC* mit vorgewärmter Sekundärluft mischen, ge-

heizt, die verbrennenden Gase steigen in der Mitte des Ofens auf, an beiden Seiten abwärts, und entweichen durch ein geschlossenes Kanalsystem, in welchem sie ihre Wärme an die Sekundärluft abgeben, zum Rauchkanal (*D*).

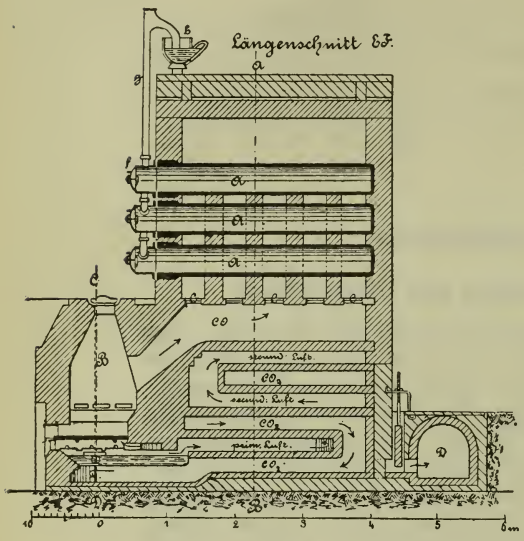


Fig. 1.

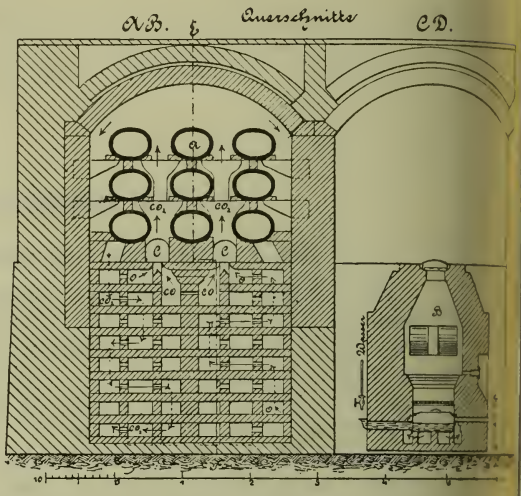


Fig. 2.

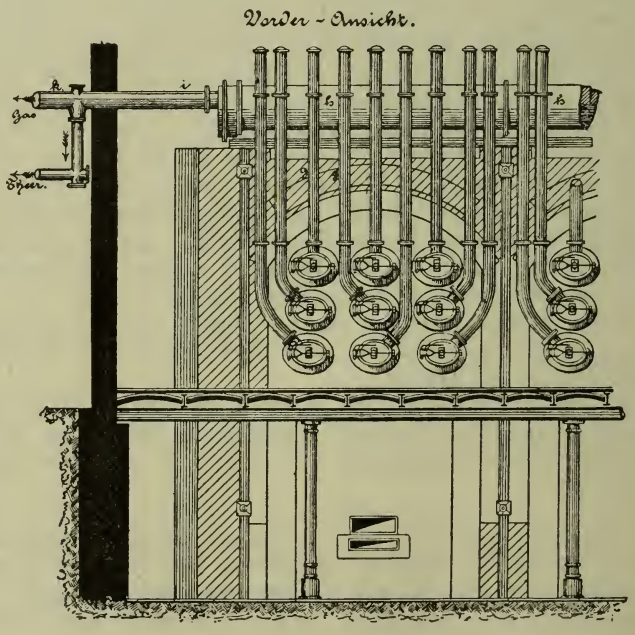


Fig. 3.

Fig. 1—3. Gasretorten.

Die Beschickung der Retorten geschieht durch eine Thür, und zwar in kleineren Fabriken mit der Schaufel, in den größeren mittelst der Lademulde, einem eisernen Halbcylinder; derselbe wird gefüllt in die Retorte eingeführt, umgedreht und wieder herausgezogen [2].

Das auf den Retortenhals aufgeschraubte und sorgfältig verkittete Mundstück (*f*) hat nach oben ein Abzugsrohr, auf welches ein gußeisernes „Steigrohr“ (*g*) aufgesetzt ist, welches die Gase aus der Retorte in die Vorlage (*h*) (Hydraulik-Trommel) führt. Diese nimmt die Steigrohre sämtlicher Retorten auf und hat den Zweck, durch kondensierte, schwer flüchtige Teere die einzelnen Retorten von der Hauptgasleitung abzuschließen; in diese münden die Steigrohre mit absteigenden Rohrstützen unterhalb der Teeroberfläche, welche durch das Abflußrohr (*i*) stets gleiches Niveau behält. Die aus der Vorlage entweichenden flüchtigen Destillationsprodukte gelangen sodann (durch *k*) zum Kühler oder Kondensator und unterliegen hier der eigentlichen

b) Kondensation.

Der Kühler oder Kondensator (Fig. 4) besteht aus hohen eisernen Cylindern (*A*, *B*, *C*), welche im Innern zahlreiche engere senkrechte Röhren enthalten, an welchen das Kühlwasser herabfließt. Die verdichteten Flüssigkeiten, Teer und Gaswasser fließen durch *G* in Sammelbehälter, woselbst sie sich in zwei Schichten (Teer und Gaswasser) sondern [1].

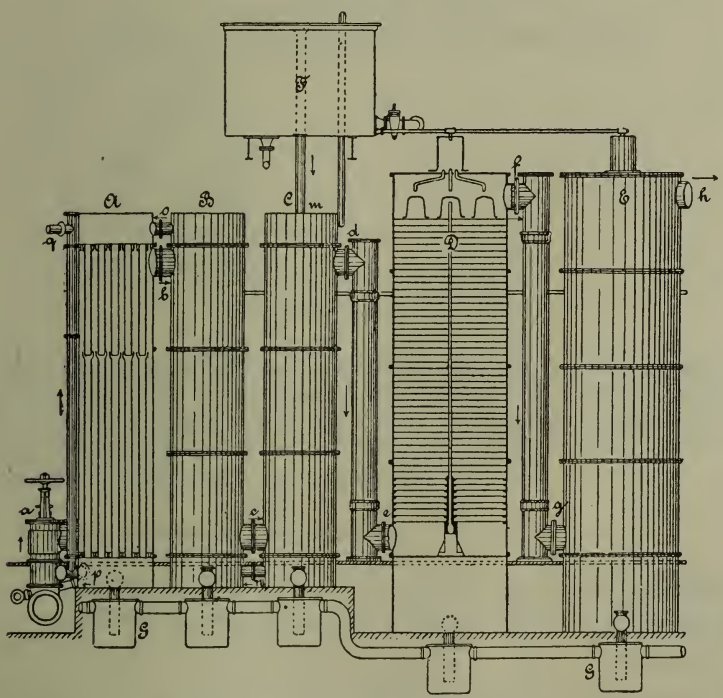


Fig. 4. Kondensator für Teer und Gaswasser.

Der Teer wird in die Teerdestillationen verkauft, während das Gaswasser in den Skrubbern noch angereichert wird. Da nämlich die Dämpfe

nach ihrem Durchgange durch diesen Röhrenkondensator immer noch Reste von Teer enthalten, leitet man sie noch durch senkrechte, mit Koks gefüllte Kondensatoren (Skrubber oder Wascher), deren Koks durch Wasser stets feucht gehalten wird. Es sind dies eiserne Türme von 3—4 m Durchmesser und 10—25 m Höhe, mit Holzgatterböden oder eisernen Siebböden versehen und mit Coaks gefüllt, über welche von oben Wasser her, durch Brausen fein verteilt, herabrieselt, das von unten auftsteigende Gas waschend (Fig. 4 *D* u. *E*, S. 795). Statt reinen Wassers benutzt man auch das Ammoniakwasser des Röhrenkondensators, das dadurch mit Ammoniaksalzen bereichert und zum Verkauf an Ammoniakfabriken wertvoller wird. In diesen Skrubbern verliert das Gas die löslichen, verunreinigenden Bestandteile, besonders Ammoniakreste, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Cyanwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Schwefelammonium zum großen Teile.

c) Die vollständige Reinigung geht aber schließlich erst in den Reinigungsapparaten vor sich.

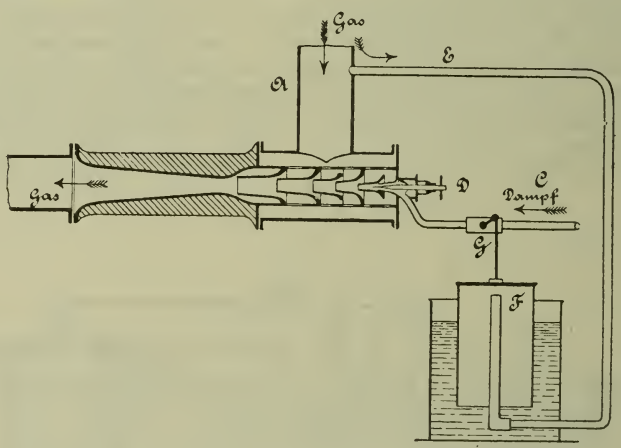


Fig. 5. Dampfstrahlexhaustor.

In diese gelangt das Gas vermittelst eines Exhaustors (Fig. 5). Sehr zweckmäßig ist der Körting'sche Dampfstrahlexhaustor [1]. Dieser besteht aus mehreren ineinander gesteckten, immer größer werdenden Düsen, durch welche der bei *G* eintretende gespannte Wasserdampf das Gas seitlich ansaugt und nach links fortbewegt.

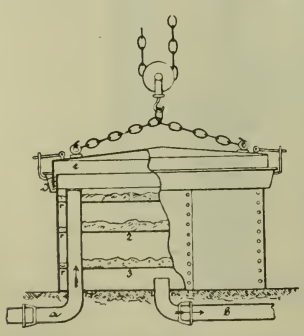


Fig. 6. Reinigungskasten für Leuchtgas.

Die Reinigung selbst wird gegenwärtig fast überall in trockenen Reinigern vorgenommen. Es sind dies cylindrische oder länglich-viereckige, geräumige Gefäße, in welchen mehrere Hürden aus Holz oder Eisen in Zwischenräumen von ca. 1 Fuß übereinander eingesetzt sind (Fig. 6). Auf diese Hürden wird die zum Reinigen dienende Substanz in Schichten von mehreren Centimetern ausgebreitet. Das Gas strömt durch die Reinigungsmittel in der Richtung von unten nach

oben. Als Reinigungsmittel dienen Eisenhydroxyd in Form des Raseneisensteins gemahlen und mit Sägespänen vermischt, sowie das Kalkhydrat oder die Laming'sche Masse, ein Gemenge dieser beiden mit Sägespänen. Das Kalkhydrat absorbiert Kohlensäure und Schwefelwasserstoff unter Bildung von kohlensaurem Kalk und Schwefelcalcium. Da dieser „Gaskalk" beim Lagern an der Luft durch Entwickelung von Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff zu sanitären Mißständen schlimmster Art führt und eine weitere Verwendung oder Unschädlichmachung desselben schwierig ist, so bedient man sich jetzt vielfach zur Gasreinigung des Eisenoxyds allein oder in Mischung mit Sägespänen, da dieses sich in unschädlicher Weise regenerieren läßt, oder auch technisch zur Herstellung der Cyanverbindungen weiter verwendet werden kann.

Das Gaswasser enthält etwa folgende Bestandteile: Schwefel und Schwefeleisen, etwas regeneriertes Eisenoxydhydrat, Rhodanammonium, Rhodaneisen, Ferrocyanverbindungen mit Eisen und Ammoniak in wechselnder Menge als Basis, häufig schwefelsaures und kohlensaures Ammoniak, Teersubstanzen, meist auch Auflockerungsmaterial in Form von Sägespänen, Torf, Spreu, Reishülsen, Gerberlohe u. s. w.; an hygroskopischem Wasser sind gegen 30 Proz. vorhanden. Die Masse wird nach ihrem Ferrocyangehalt verkauft, während Schwefel, Rhodan, Ammoniak unberücksichtigt bleiben [3].

In vielen Gasanstalten, besonders in England, hat man versucht, durch andere Mittel das Gas zu reinigen. Ganz besonders hat sich unter den verschiedenen Versuchen, die Gasreinigung zu verbessern, das Claus'sche Verfahren [4] mittels Ammoniaks bewährt. Dasselbe entfernt mittels Ammoniakgases aus dem Rohgase Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyan und einen großen Teil des Schwefelkohlenstoffs, wobei das zugesetzte Ammoniak schließlich wieder vollständig gewonnen wird. Es bildet sich kohlensaures Ammoniak, Schwefelcyanammonium, Schwefelammonium, welches letztere den Schwefelkohlenstoff absorbiert. Dem Gase wird etwa das Fünffache an Ammoniak zugesetzt, als es schon enthält. In diesem Verfahren dürfte die Gasreinigung der Zukunft zu erblicken sein [5]; sie ist jedenfalls mit den geringsten hygienischen Nachteilen für Arbeiter und Anwohner verknüpft.

Auch die Reinigung von Leuchtgas durch Zufuhr von Sauerstoff in den Reinigungskasten, wie sie in England geübt wird, hat insofern Vorteile, als dadurch die Reinigungsmasse viel besser ausgenutzt, stärker mit Schwefel und Cyan gesättigt und dadurch wertvoller und leichter verkäuflich wird [6].

Litteratur s. S. 799.

2. Aufbewahrung und Fortleitung des Leuchtgases.

Aus dem Reinigungsapparate gelangt das fertige Gas in die Gasometer (Fig. 7, S. 798).

Es sind dies Glocken aus Eisenblech (*a*), welche 75 000 und mehr cbm Gas fassen und in Wasser tauchen, das in Betonbehältern (*b*) enthalten ist. Die Glocken gleiten mit Führungsrollen (*d*) an seitlichen Stützen (*e*) auf und ab und werden durch das einströmende Gas aus dem Wasser gehoben. Dadurch, daß das Gas beständig durch Wasser abgesperrt und

mit diesem in Berührung bleibt, werden aus dem Gase noch darin enthaltene Ammoniakverbindungen und Cyanverbindungen absorbiert.

Durch Röhren, welche in den Boden eingelassen sind, wird das Gas aus dem Gasometer dem Konsumenten zugeführt. Zwischen Gasbehälter und Fortleitungsrohr ist ein Druckregler eingeschaltet, um den Druck beim Abnehmer möglichst gleich zu halten. Die Leitungsrohre werden aus Schmiede- oder Gußeisen hergestellt; außerordentlich wichtig ist dabei ein dichter Verschluß der Röhren (vergl. Rosenboom im 4. Bd. 109 d. Hdbchs.). Dieser geschieht am einfachsten vermittels geteerten Wergs und Bleidichtung; in neuester Zeit empfahl Kugler in Offenbach auf der 27. Hauptversammlung des Mittelrheinischen Gasindustrievereins an Stelle der Bleimuffendichtung Gummidichtungen; diese wurden zum Schutze gegen schädliche Einflüsse von außen, namentlich gegen Säure, die zuweilen im Grundwasser von Fabrikstädten vorkommt, von außen mit Cement verschmiert. Solche Gummidichtungen sind nur dort zu empfehlen, wo Senkungen des Bodens zu befürchten sind oder schon vorkamen.

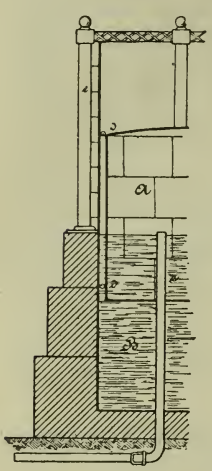


Fig. 7.

Ein vollkommen gasdichter Verschluß wird aber überhaupt nicht erreicht werden können, und so findet auch fortwährend ein nicht unbedeutender Austritt von Gas in den Boden statt. Dieser Verlust durch undichte Leitungen wird auf 10—20 Proz. der jährlichen Gasproduktion geschätzt.

So gingen z. B. in Breslau im Jahre 1886 etwa 10 Proz. des hergestellten Gases, d. i. 1 150 000 cbm Gas im Selbstkostenwerte von über 100 000 M., verloren. Die vier städtischen Gasanstalten Berlins hatten laut Nachweis des Jahres 1884/85 eine Gesamtjahresproduktion von 74 000 000 cbm Gas, wovon 6 000 000 im Selbstkostenwerte von 486 000 M. verloren gingen [7]. In London ergiebt sich für die drei Londoner Gasgesellschaften bei einem Leitungsnetze von 4490 km Länge und einer Jahresproduktion von 694 371 335 cbm ein Gasverlust von 37 297 376 cbm, das ist 5,37 Proz. [8]

In den Wohnungen wird das Gas durch bleierne, den Wänden und Nischen entlang laufende Röhren fortgeleitet, und auch hier ist der Gasverlust infolge der zahlreichen Hähne, Lötstellen und Verbindungsstellen selbst bei sonst vollständig intaktem Röhrensysteme ein sehr beträchtlicher.

Litteratur s. S. 799.

3. Herstellung von Leuchtgas aus anderen Materialien.

Ebenso wie die Herstellung des Leuchtgases aus Steinkohle erfolgt auch die Gewinnung desselben aus Holz, Torf, Braunkohlen, Fetten, Harzen, Oelen und Petroleumrückständen. Da das aus letzteren gewonnene Gas ziemlich rein ist, bedarf es hier keiner besonderen komplizierten Gasreinigungsapparate. Auch aus Rübenmelasse, Wein-

trestern, Fuselöl und Fäkalien wurde Gas fabriziert; doch haben diese Darstellungsweisen keine allgemeinere Anwendung und Bedeutung gewonnen.

Technisch wichtiger ist die Herstellung von Leuchtgas dadurch, daß man nicht leuchtenden Gasen, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Luft, bestimmte Mengen von Kohlenwasserstoffen zugeführt. Die Zuführung von Kohlenwasserstoff zu den nicht leuchtenden oder wenig leuchtenden Gasen wird mit „Karburieren" bezeichnet. Man leitet entweder das zu karburierende Gas über glühende, fette Steinkohlen oder man mischt leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Petroleumäther, Gasolin, Benzin, mit dem zu karburierenden Gase. Zum Karburieren dienen besondere Apparate, z. B. mit porösen Stoffen angefüllte Kammern, Schöpfräder, Schnecken, Trommeln, Verteilungstrichter etc.[9]. Durch das Karburieren des Leuchtgases wird die Leuchtkraft desselben wesentlich verstärkt[10].

4. Ausbeute an Leuchtgas bei der Fabrikation.

Die Ausbeute an brennbarem Leuchtgase bei der Leuchtgasfabrikation ist eine verschiedene, je nach der Art des Herstellungsmaterials und je nach Dauer und Höhe der Erhitzung[11]. Die Destillation von Holz liefert Gase von nur geringem Brennwerte, ebenso die von Torf, während die bei der Entgasung von Braunkohlen entwickelten Produkte einen höheren Brennwert haben. Am vollständigsten ist die Ausbeute bei Steinkohlen; doch schwankt gerade hier die Menge und Zusammensetzung des Gases je nach der Höhe und Dauer der Erhitzung. So geben nach Wright 100 kg bei etwa 800° Destillationstemperatur 64,97 kg Koks (mit 2,96 Asche), 7,27 kg Teer, 6,78 kg Gaswasser, 21,14 cbm Leuchtgas; bei etwa 1100° entgast wurden erhalten: 31,21 cbm Leuchtgas, 64,10 kg Koks, 6,47 kg Teer, 9,78 kg Gaswasser. Im allgemeinen geben 100 kg guter Gaskohle bei sorgfältigem Betriebe 27—30 cbm Leuchtgas, als Nebenprodukt 50—70 kg Koks, ferner Teer, Ammoniakwasser und Reinigungsmasse. Lassen sich diese Stoffe, deren Wert ein außerordentlich schwankender ist, gut verwerten, so können sich die Kosten der Leuchtgasgewinnung sehr niedrig stellen.

1) *Die Beschreibung der Leuchtgasfabrikation, sowie die Abbildungen* 1—7 *sind dem trefflichen Lehrbuche der technischen Chemie von* **H. Ost** (1893) *entnommen. Ausserdem wurde benutzt:* **Thenius**, *Die Fabrikation der Leuchtgase nach den neuesten Forschungen, ein Handbuch f. Gasanstalten, Ingenieure, Chemiker u. Fabrikanten, Chem.-techn. Bibliothek* 189. *Bd.*
2) **Dingler's** *polyt. Journ.* (1889) 274. *Bd.* 268.
3) „ „ „ (1889) 273. *Bd.* 565.
4) „ „ „ (1888) 268. *Bd.* 566.
5) **W. Leyboldt**, *Ueber Gasreinigung in England, Dingl. polyt. Journ.* (1893) 288. *Bd.* 140.
6) **F. Burgmeister**, *Reinigung von Leuchtgas mittels Luftzuführung, Dingl. polyt. Journ.* (1893) 288. *Bd.* 142.
7) *Gesundheits-Ingenieur* (1887) *No.* 11, 373.
8) *Gastechniker* (1889) 9. *Heft* 193.
9) **Ch. Heinzerling**, *Die Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie und die Mittel zu ihrer Verhütung und Beseitigung* 5. *Heft*; *Petroleum und Leuchtgas* (1885), 330.
10) *Gastechniker* 18. *Bd.* 2. *Heft* 42.
11) **F. Fischer**, *Handbuch der chemischen Technologie* (1893).

5. Eigenschaften des Leuchtgases.

a) Chemische.

Das durch Destillation von Steinkohlen gewonnene Leuchtgas hat im Mittel ein spezifisches Gewicht von 0,40—0,45. Seine Hauptbestandteile sind:

1) Nicht leuchtende, brennbare Stoffe (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan).

2) Leuchtende Verbindungen, schwere Kohlenwasserstoffe (Aethylen und Homologe [Propylen und Butylen], Acetylen und Homologe [Allylen, Krotonylen], Aethan und Homologe [Propan], Benzol [Toluol, Xylol], Naphthalin und andere feste Kohlenwasserstoffe).

3) Verunreinigende Bestandteile (Wasserdampf, Kohlensäure, Stickstoff, Ammoniak, Pyridin, Anilin, Chinolin, Cyan, Schwefelwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelsäure und Salzsäure).

Vollständige Analysen von fertigem Leuchtgase sind erst wenige bekannt, doch kann man im Mittel für die Hauptbestandteile des Gases mit Ost[1] folgende Zahlen annehmen. Das Gas enthält im Mittel:

	ungereinigt		gereinigt	
Wasserstoff	46	Volumprozente	49	Volumprozente
Grubengas	32	„	34	„
Kohlenoxyd	8	„	8	„
Schwere Kohlenwasserstoffe	4	„	4	„
Schwefelwasserstoff	1	„	—	„
Ammoniak	1	„	—	„
Kohlensäure	4	„	1	„
Stickstoff	4	„	4	„

Von ähnlicher Zusammensetzung sind auch die aus anderen Materialien hergestellten Leuchtgassorten. Die folgende Tabelle[2] zeigt den Gehalt verschiedener Leuchtgassorten an den wichtigsten Bestandteilen (für 100 Teile):

	Schwere Kohlenwasserstoffe	Leichte Kohlenwasserstoffe	Kohlenoxyd	Wasserstoff
Holzgas (gereinigt)	10,57	33,76	37,6	18,0
Torfgas	9,5	42,6	20,3	27,5
Steinkohlengas	3,5	36,2	9,1	50,2
Petroleumgas	27,2	41,3	17,5	13,3
Schieferölgas	25,3	64,8	6,6	3,0

Bedingt der Gehalt an Kohlenoxydgas, der in einem hygienisch guten Gase 5—7 Proz. nicht übersteigen sollte, die größere oder geringere Giftigkeit desselben, wie später noch genauer zu erörtern sein wird, so sind für die Leuchtkraft des Gases die schweren Kohlenwasserstoffe und unter diesen besonders der Gehalt an Benzol (etwa 1 Volumprozent des Gases) und an Acetylen maßgebend. Der Geruch des Leuchtgases ist bedingt durch den Gehalt an Acetylen und organischen Schwefelverbindungen: 0,1—0,2 ‰ Leuchtgas sind in der Luft noch deutlich durch den Geruch zu erkennen. Wichtig ist, daß Leuchtgas, wenn es eine mäßig dicke Bodenschicht passiert, seinen eigentümlichen Geruch verliert, nach einiger Zeit aber, wenn der Boden mit den Riechstoffen des Leuchtgases, gesättigt ist, zuerst mit einem eigentümlichen ätherischen Geruche, später mit dem typischen Gasgeruche wieder

aus dem Boden austritt. Analysen, die Biefel und Poleck[3] an Leuchtgas vor und nach dem Durchtritt durch eine Erdschicht vorgenommen haben, ergaben, daß ca. 75 Proz. der schweren Kohlenwasserstoffe und mit ihnen die im Gase befindlichen Dämpfe der riechenden Teerbestandteile kondensiert wurden. Das Sumpfgas hatte sich um ca. 50 Proz. vermindert, während der Wasserstoff nahezu der gleiche geblieben war und das Kohlenoxyd sich scheinbar sogar um 25 Proz. vermehrt hatte. Sollte es sich bestätigen, daß der Erdboden thatsächlich eine so geringe Absorptionsfähigkeit für Kohlenoxyd besäße, so würde darin die größte Gefahr derartiger Gasausströmungen um so mehr zu suchen sein, als sie sich zunächst kaum durch den Geruch verraten.

Der Kohlenoxydgehalt des karburierten Wassergases ist noch viel größer, nämlich 30 Proz. Deshalb eignet sich dieses Gas nicht zur allgemeinen Verwendung als Leuchtkörper.

Ein Gemisch von Luft mit 5 Proz. Leuchtgas ist bereits entzündlich, ein solches mit 10 Proz. verbrennt explosionsartig und ein solches von 13—20 Proz. Leuchtgasgehalt explodiert bereits sehr heftig. Gemenge mit weniger als 5 Volumprozent Gas und mehr als 30 Volumprozent explodieren nicht mehr.

Untersuchung, Gewicht und Zusammensetzung des Leuchtgases.

Die Leuchtkraft wird ermittelt durch das Bunsen'sche Photometer, das spezifische Gewicht durch direkte Wägung mit der Lux'schen Wage; die Zusammensetzung mit Hilfe bekannter chemischer Methoden.

Hygienisch wichtig ist der Nachweis des Kohlenoxydes.

Dieser wird geführt: a) in der **Luft** mittels Palladiumchlorürs[4].

Zu diesem Zwecke schüttelt man die in einer Flasche von ungefähr 10 l Inhalt befindliche verdächtige Luft mit Blut und bindet hierdurch das Kohlenoxyd an das Hämoglobin. Dann bringt man das Blut in den nachstehend beschriebenen und abgebildeten (Fig. 8) Apparat[5].

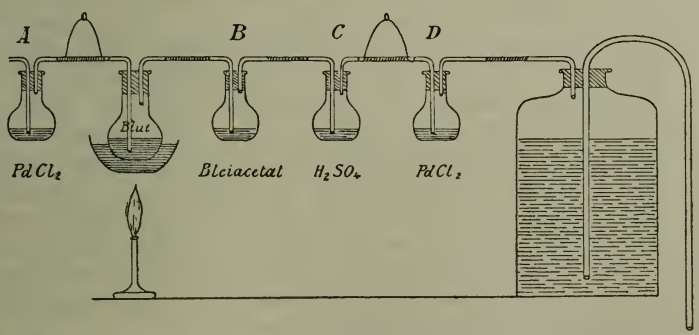


Fig. 8. Apparat zum Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft, nach Fodor.

Ein Luftstrom, der durch einen Aspirator erzeugt und beim Durchgang durch $PdCl_2$ (Kölbchen *A*) von allen Palladium reduzierenden Substanzen befreit wird, nimmt aus dem kochenden Blut außer anderen Gasen auch das etwas absorbierte Kohlenoxyd mit. Das mit Bleiacetat gefüllte Kölbchen *B*

hält etwaigen Schwefelwasserstoff, das mit Schwefelsäure beschickte Kölbchen *C* etwaiges Ammoniak zurück, die beide in $PdCl_2$ zu Niederschlägen Anlaß geben. Etwaiges CO passiert dagegen *B* und *C* und kommt erst in dem $PdCl_2$-Kölbchen *D* zur Wirkung, woselbst es unter Abscheidung eines dunklen Niederschlages von Palladiummetall eine schwärzlich-braune, dann schwarze Verfärbung der gelben Flüssigkeit zu Stande bringt[5].

b) Im **Blute** durch das Spektroskop oder durch die Natronprobe nach Hoppe-Seyler:

Eine 10-proz. Aetznatronlösung, zu einer Lösung von Kohlenoxydhämoglobin zugesetzt, erzeugt nach kurzem Erwärmen eine zinnoberrote Färbung, während unter denselben Bedingungen eine Lösung von Oxyhämoglobin eine schwarzbraun-grünliche Färbung annimmt.

Die spektralanalytische Untersuchung und die Natronprobe lassen noch $^1/_{10}$ Proz. Kohlenoxydhämoglobin im Oxyhämoglobin erkennen.

b) Physiologisch-toxische.

Jedes Leuchtgas der verschiedensten Provenienz äußert giftige Wirkungen auf Menschen und Tiere, wie auch auf den Pflanzenwuchs. Von den das gereinigte Steinkohlenleuchtgas zusammensetzenden Körpern kommen in Betracht: das Sumpfgas (Methan), das Acetylen, die Kohlensäure und das Kohlenoxyd. Sumpfgas ist zwar ein irresparables, aber ein nur wenig giftiges Gas[6]; auch die Kohlensäure wirkt erst in sehr großen Mengen eingeatmet giftig, wenngleich dieselbe auch bei Leuchtgasvergiftungen nicht ganz ohne Belang ist[7]. Aethylen zeigt betäubende Wirkung; 70—80 Proz. erzeugen tiefen anästhetischen Schlaf, während ein geringer Gehalt davon in der Atmungsluft nur trunkenen Zustand bewirkt[6]. Auch das Propylen hat toxische Wirkungen[8], während Acetylen ungiftig zu sein scheint.

Das giftige Prinzip des Leuchtgases bildet zweifellos das Kohlenoxyd. Worauf die Wirkung desselben beruht, ist noch viel umstritten. In erster Linie handelt es sich um eine Alteration des Blutes, neben welcher aber auch eine Wirkung auf das Nervensystem und verschiedene Gewebe eine Rolle spielt. Die Wirkung auf das Blut beruht auf Verdrängung des Sauerstoffs aus dem Hämoglobin durch das Kohlenoxyd kraft der größeren Affinität des letzteren zum Hämoglobin[9]. Nach Heinecke[10] handelt es sich dabei um Fermentintoxikation, d. h. es kommt durch den Zerfall vieler weißer Blutkörperchen im Blute zu einer Anhäufung von viel fibrinoplastischer Substanz und besonders von Fibrinferment, welches das Blut zur Gerinnung bringt. Dafür spricht das Vorkommen vieler weißer Thromben bei der Leuchtgasvergiftung. Andere[11] sehen in der Kohlenoxydgasvergiftung eine spezifische Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Nervencentren.

Zum Eintritt der Kohlenoxydvergiftung genügen sehr geringe Beimengungen des CO zur Luft, schon 0,02 Proz. Die letale Dosis pro kg Kaninchen beträgt 11,5 mg CO, woraus sich für einen Menschen von 70 kg, falls dessen Empfindlichkeit für das Gas gleich groß sein sollte, 0,8 gr CO als tödlich berechnet. Kohlenoxydblut ist violett bis kirschrot, hat im Spektrum 2 Absorptionsstreifen zwischen

D und E, nach dem Violetten etwas verschoben [6], welche auf Zusatz von reduzierenden Mitteln zum Blute nicht verschwinden [9].

Da der Nachweis des Kohlenoxyds im Blute mittels der Spektralanalyse erst bei einem Gehalte von mindestens 30 Proz. Kohlenoxyd möglich ist, empfiehlt Kunkel [23] Fällungsreaktionen, die schon 20 Proz. nachzuweisen im stande sind, so:

a) Ferrocyankalium und einige Tropfen Essigsäure bis zu deutlichem Niederschlage, b) Zusatz von 3 proz. wässeriger Tanninlösung, c) Phosphormolybdänsäure, d) Zinkchlorid, e) Sublimat in 1—2 proz. Lösung, f) Platinchlorid 1 : 60.

Die meisten dieser Reaktionen sind, ebenso wie die von Rubner [24] angegebene nicht eindeutig.

Brauchbar dagegen sind die Proben von Hoppe-Seyler mittels Natronlauge, und zwar in der von Salkowski angegebenen Modifikation (S. 802).

Das Kohlenoxyd bewirkt aber auch parenchymatöse Degeneration der Muskeln, interstitielle Entzündungen und selbst Nekrose derselben, Entzündung der Nerven [12], Encephalitis durch Verfettung der Intima und Muscularis der Arterien und dadurch bedingten Verschluß der kleinen Arterien und Kapillaren [13] und Polyomyelitis [14—15].

Ueber die Vergiftungssymptome beim Tiere vergleiche Kobert [9].

Beim Menschen beobachtet man von Seiten des Allgemeinbefindens im Anfang der Leuchtgasintoxikation Kopfweh, Schwindel, Ohrensausen, Uebelkeit und Erbrechen, später kommt es zu Rötung des Gesichts, Benommenheit, Ohnmacht, Anästhesien, Krämpfen, Lähmungen, Coma und Tod. Das Herz arbeitet zuerst sehr stürmisch, später schwach und langsam; die Temperatur pflegt zu sinken. Der Verlauf ist nach der Konzentration und Dauer der Giftatmung verschieden; es kann selbst bei den schwersten Formen noch Genesung eintreten, während andererseits manche nach nur kurze Zeit dauerndem Aufenthalt in der vergifteten Luft nicht mehr zu retten sind. Der Harn der mit Kohlenoxyd vergifteten Menschen enthält, was diagnostisch sehr wichtig ist, in 70 Proz. der Fälle, nicht immer [16], eine reduzierende Substanz. Ist der Ausgang der Vergiftung beim Menschen kein tödlicher, so tritt langsam die Genesung ein, doch können die verschiedensten zum Teil unheilbaren Nachkrankheiten sich anschließen, so das Auftreten von Brandblasen [18] und Decubitus, Blutungen in der Lunge, im Gehirne und anderen Organen, vasomotorische Störungen und schwere Ernährungsstörungen aller Organe, besonders des Nervensystems (Lähmungen [17], Idiotismus, Trophoneurose, multiple Sklerose, Paralyse, Chorea u. a.). Bei der chronischen Kohlenoxydgasvergiftung beobachtet man Anämie, Nephritis, allgemeine Schwäche, schlechte Ernährung und schwere intellektuelle Störungen, die das Bild der progressiven Paralyse vortäuschen können; andere Fälle verlaufen unter den Erscheinungen der perniciösen Anämie.

Abgesehen von der später zu besprechenden Prophylaxe handelt es sich in therapeutischer Beziehung zunächst darum, den Kranken aus der vergifteten Atmosphäre heraus in gute frische Luft zu

bringen, und darauf künstliche Atmung und Einblasen von Luft in die Lungen folgen zu lassen. Von Belebungsmitteln kommen in Betracht: kalte Begießungen des Kopfes, Klystiere mit Eiswasser, Frottieren, Senfteige, Faradisation der Phrenici, starker schwarzer Kaffee, Transfusion von Blut[26–27–28] oder Kochsalzlösung[18–19–20]. Als Antidot wird Nitroglycerin[29–30] (in 1proz. alkoholischer oder öliger Lösung, davon 2—10 Tropfen) empfohlen, ferner Inhalation von Sauerstoff[25].

Außer der schädlichen Wirkung des Leuchtgases auf den tierischen Organismus kommen auch noch die nachteiligen Wirkungen desselben auf den Pflanzenwuchs in Betracht. Welcher Bestandteil des Leuchtgases, ob das Kohlenoxyd oder die Kohlenwasserstoffe oder die theerartigen Bestandteile oder Schwefelkohlenstoff für die Pflanzen am schädlichsten ist, steht noch nicht fest. Thatsache ist, daß bei Versuchen, die in Berlin auf Anordnung der Kommunalbehörden im botanischen Garten mit 3 lebenskräftigen Bäumen angestellt wurden, sich ergab, daß schon 24 Kubikfuß Leuchtgas täglich auf 576 Kubikfuß Boden verteilt, die mit dem Gase in Berührung kommenden Wurzelspitzen der Bäume jeder Art in kurzer Zeit tötet, und daß dieses Absterben um so früher geschieht, je fester die Bodenoberfläche ist[21]. Aehnliche Versuche mit demselben Resultate wurden auch von Böhm[22] und anderen angestellt.

1) **Ost**, *Lehrbuch der technischen Chemie* (1893).
2) **Rubner**, *Lehrbuch der Hygiene* (1892) 223.
3) **Biefel** *und* **Polek**, *Ueber Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung, Zeitschr. f. Biologie* 16 *Bd.* 313.
4) **Fodor**, *Das Kohlenoxyd in seinen Beziehungen zur Gesundheit, D. V. f. öff. Ges.* (1880) 12. *Bd.* 393.
5) **K. B. Lehmann**, *Die Methoden der praktischen Hygiene, Wiesbaden* (1890) 152.
6) **Lüssem**, *Experimentelle Studien über die Vergiftung durch Kohlenoxyd, Methan u. Aethylen, Zeitschr. f. klin. Med.* (1885) *No.* 5.
7) **Eulenberg**, *Handbuch des öffentlichen Gesundheitswesens* 2. *Bd.* 249.
8) **Bruneau**, *Empoisonnement par le gaz de l'éclairage, Annal. d'hyg. publ.* (1887) 18. *Bd.* 146.
9) **Kobert**, *Lehrbuch der Intoxikationen* (1893).
10) **Heinecke**, *Die Fermentintoxikation und deren Beziehung zur Sublimat- und Leuchtgasvergiftung, Dtsch. Arch. f. klin. Med.* (1888) 42. *Bd.* 147.
11) **J. Geppert**, *Kohlenoxydgasvergiftung und Erstickung, Dtsch. med. Wochenschr.* (1892) *No.* 19, 418.
12) **Alberti**, *Ausgedehnte Gangrän der Halsmuskulatur und Lähmung des rechten Beines infolge von Neuritis ischiadica nach Kohlenoxydvergiftung, Dtsch. Zeitschr. f. Chirurgie* (1884) 476.
13) **Poelchen**, *Zur Aetiologie der Gehirnerweichung nach Kohlendunstvergiftung nebst einigen Bemerkungen zur Hirnquetschung, Virch. Arch.* 112. *Bd.* 26.
14) **Ogier** *et* **Socquet**, *Cas d'intoxication par l'oxyde de carbone, Ann. d'hyg.* (1889) *Sept.* 22. *Bd.* 276.
15) **P. v. Rokitansky**, *Poliomyelitis nach Vergiftung mit Kohlendunst, Wiener med. Presse* (1889) 30. *Bd. No.* 52.
16) **A. Garofalo**, *Untersuchungen über Glykosurie bei Kohlenoxyd- und Leuchtgasvergiftung, Moleschott's Untersuchungen* (1893) 66.
17) **Schwerin**, *Ueber nervöse Nachkrankheiten der Kohlendunstvergiftung, Berl. klin. Woch.* (1891) 1089.
18) **A. Huber**, *Klinisch-toxikologische Mitteilungen, Zeitschr. f. klin. Med.* (1888) 144.
19) **Stocker**, *Die Transfusion bei Kohlendunstvergiftung, ein geheilter Fall, Korrespbl. für Schweizer Aerzte* (1888) 18. *Bd.*
20) **Mendelssohn**, *Bericht über die im letzten Jahre auf der ersten medizin. Klinik zur Beobachtung gekommenen Intoxikationen, Charité-Annalen* (1887) 183.
21) **Heinzerling**, *Die Gefahren und Krankh. in d. chem. Industrie* 318 (1885).
22) **Böhm**, *Intoxikationen, in Ziemssen's Handb.* 163.

23) **Kunkel**, *Ueber Kohlenoxydvergiftung und -Nachweis, Sitzungsber. d. Physik.-med. Gesellschaft zu Würzburg* (1888) *No.* 6.
24) **Rubner**, *Eine Reaktion des Kohlenoxydblutes, Arch. f. Hyg.* (1890) 10. *Bd.* 397.
25) **J. S. Blake**, *Three cases of suffocation from coal-gas, inhalation of oxygen, Boston Med. and Surg. Journ.* (1872) 149.
26) **W. Kühne**, *Verfahren bei Vergiftung mit Kohlenoxyd, Centralbl. f. d. med. Wissensch.* (1864) 134.
27) **Sommerbrodt**, *Bluttransfusion bei Kohlenoxydgasvergiftung mit vorübergehendem Erfolg, Wiener med. Presse* (1865) 1262.
28) **Bouveret**, *Transfusion du sang dans un cas d'intoxication par le mephitisme des fosses d'aisance; insuccès, Lyon med.* (1882) 5—15.
29) **Hoffmann**, *Injections of Nitroglycerin for poisoning by illuminating gas, Repertoire de pharmac., Août* 1891, 10, *in Therap. Gaz. Detroit* (1891) 707.
30) **Trimble**, *Use of nitroglycerine in a case of poisoning by carbonic oxide gas, Maryland Med. Journ. Baltimore* (1890/91) 491—494.

Weitere Litteratur in:

Maschka, *Handbuch der ger. Medizin* (1882) 337 *u.* 365.
Kobert, *Lehrbuch der Intoxikationen* (1893) 535—537.
Rosenboom, *dies. Hdbch.* 4. *Bd.*

6. Gefahren bei der Herstellung und dem Betriebe des Leuchtgases und deren Verhütung.

(*Vergl. die Unfall-Verhütungsvorschriften S.* 814.)

a) Gefahren für die Arbeiter in den Gasfabriken und ihre Verhütung.

Die Fabrikation von Leuchtgas ist an und für sich kein gefährliches oder ungesundes Gewerbe. Hirt[1] giebt an, daß die relative Erkrankungshäufigkeit der Gasarbeiter im allgemeinen unbedeutend sei: sie wird nach ihm durch die Berufsarbeit jedenfalls nicht erhöht; auch die Sterblichkeit unter den Arbeitern ist sehr gering: sie beträgt höchstens 0,5—1,0 Proz. Die durchschnittliche Lebensdauer ist hoch; Hirt taxiert sie, ohne diese seine Ansicht durch Zahlen beweisen zu können, auf 62—65 Jahre.

Spezifische, gerade der Leuchtgasfabrikation zukommende Krankheiten wurden unter den Arbeitern nicht beobachtet; der häufige Temperaturwechsel, dem die bei der Feuerung und dem Beschicken und Entleeren der Retorten beschäftigten Arbeiter ausgesetzt sind, bedingt die ja auch bei anderen Gewerben häufigen Bronchialkatarrhe, Rheumatismen und Darmaffektionen; auch werden bei diesen häufig post mortem Kohlenlungen (S. 319, 443) gefunden.

Gefahren drohen den Arbeitern durch die zuweilen eintretenden Gasexplosionen und durch das Spritzen der Kohlen beim Chargieren der Retorten.

Heinzerling[2] teilt aus dem Berichte der Fabrikinspektoren 1882 einen solchen Vorfall mit: „Die Explosion eines Gasofens mit 7 Retorten in einer Gasanstalt entstand dadurch, daß 2 Gasöfen, von denen der eine im Betriebe, der andere außer Betrieb war, mit ihren Vorlagen in Verbindung gehalten wurden, ohne daß die Oefen selbst voneinander abgesperrt waren. Im vorliegenden Falle hatte man versäumt, nach Außerbetriebsetzung des einen Ofens den Verschluß in der Verbindung der Vorlagen herzustellen. Der Betriebsleiter sagte zwar, es wäre absichtlich geschehen, um den angesammelten Teer in der Vorlage warm zu halten und so bei gelegener Zeit denselben besser ausschöpfen zu können. In der Vorlage des außer Betrieb stehenden Ofens war nun das Wasser so

weit verdunstet, daß das Gas des Nebenofens durch die Steigröhren in die Retorten und durch eine gesprungene Retorte in den Ofen selbst gelangen konnte; von hier aus trat es in den nicht dicht schließenden Abzugskanal der Feuergase, entzündete sich, und es erfolgte alsdann die Explosion des Ofens."

Auch die Heizung der Retorten erfordert große Vorsicht und besonders bei Feuerung mit Generatorgasen sind zur Vermeidung von Explosionen in der Anlage und dem Betriebe der Gasfeuerung Vorsichtsmaßregeln zu treffen.

Beim Oeffnen der Destillations-Retorten schlägt oft eine mehrere Meter lange Gasflamme hervor. Um die an den Retorten beschäftigten Arbeiter vor Verbrennungen zu sichern, empfiehlt es sich, das Gesicht durch eine Glimmer- oder Drahtgittermaske, die übrigen Körperteile durch Leder- oder Asbestbekleidung zu schützen (Heinzerling[2]).

Das Ausziehen der ausgegasten Koks hat mit langen eisernen Haken zu geschehen, die vielfach empfohlenen Lade- und Ausziehmaschinen haben sich nicht bewährt[3].

Die im Kondensations- und Reinigungshause beschäftigten Arbeiter befinden sich beständig in einer mehr oder weniger gasreichen Atmosphäre und leiden unter den gesundheitlichen Nachteilen einer solchen. Die unvermeidliche Verunreinigung der Luft in den Gasanstalten durch Leuchtgas erheischt für die geschlossenen Räume mit Rücksicht auf die Möglichkeit von Explosionen Beleuchtung durch Flammen, welche außerhalb derselben angebracht sind. Das elektrische Licht hat sich gut bewährt.

Besonders der bei dem Reinigungsverfahren des Leuchtgases mit Kalk sich bildende Gaskalk (S. 797) verlangt wegen seiner großen Belästigungen für den Arbeiter wie für die Umwohner besondere Vorsicht. Sobald dieser Gaskalk mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, wird Cyanwasserstoff resp. Schwefelcyanwasserstoff frei; es entwickeln sich ferner durch den Schwefelwasserstoff, durch die im Gaskalk enthaltene Karbolsäure, Butter- und Baldriansäure sehr üble Gerüche und Dünste. So kommt es, daß Arbeiter, welche mit dem Reinigen und Entleeren der betr. Kasten beschäftigt sind, häufig an Augenentzündungen und heftigen Katarrhen und Entzündungen der Respirationsorgane zu leiden haben. Es empfiehlt sich daher für diese Arbeiter das Umhängen eines nassen Schleiers vor das Gesicht oder Schutz durch Respiratoren und andere zweckmäßige Masken.

Auch sonst führt der Gaskalk zu schweren sanitären Mißständen. Nur eine geringe Menge desselben wird in der Gerberei zum Entfernen der Haare verwendet; als Düngemittel kann er nur dann gebraucht werden, wenn durch hinlänglich langes Lagern an der Luft sein sämtlicher Schwefel in schwefelsaure Salze umgewandelt ist. Die Abfuhr des Gaskalkes in fließende Wässer ist sanitär unzulässig: die Fische gehen dadurch zu Grunde und das Wasser wird zu vielen Zwecken unbrauchbar. Das einfache Lagern an der Luft ist ebenfalls gefährlich und wegen der Verunreinigung der Luft und des Grundwassers durch die sich entwickelnden übelriechenden Gase unzulässig. Selbst zu seiner kurzdauernden provisorischen Lagerung in der Gasfabrik bis zu seiner definitiven Beseitigung müssen demnach stets völlig gedeckte und sehr gut cementierte dichte Gruben vorhanden sein[4].

Das beste Mittel, ihn unschädlich zu machen, besteht im Versetzen desselben mit Eisensalzen oder im Calcinieren oder in der Behandlung mit calcinierter Soda zur Darstellung von unterschwefeligsauren Salzen und Cyanverbindungen (s. d.).

All dieser hygienischen Nachteile halber ist die Reinigung des Leuchtgases mit Eisenoxyd oder der Laming'schen Masse der Kalkreinigung vorzuziehen.

Ob es einmal gelingen wird, die Gefahren des Leuchtgases herabzusetzen dadurch, daß man das toxische Agens desselben, das Kohlenoxyd, aus demselben eliminiert, wird abzuwarten sein. Jedenfalls kann man mit Brunneau[5] zu Versuchen nach dieser Hinsicht ermuntern. Es wäre sicherlich ein großer Fortschritt in der Technik, wenn diese Versuche zum gewünschten Ziele führen würden.

b) Gefahren für die öffentliche Wohlfahrt und ihre Verhütung.

Die Gefahren, welche den Arbeiter bei der Herstellung des Leuchtgases in den verschiedenen Phasen derselben bedrohen, sie treffen fast in der gleichen Weise auch für die Umwohner zu. Die Maßnahmen, welche hierbei zum Schutze von Leben und Gesundheit der Arbeiter getroffen werden und zu befolgen sind, sie zielen daher ebenso auf die Erhaltung der öffentlichen Wohlfahrt und den Schutz der nächsten Bewohner der Gasfabriken hin. Es ist zwar aus praktischen Gründen unmöglich, die Gasanstalten aus der Nähe der Städte zu bannen; um so mehr aber muß deshalb alles geschehen, was die Nähe der Leuchtgasfabrikation zu einer gefahrlosen und ihren Einfluß unschädlich zu machen imstande ist.

Abgesehen von den bereits im vorigen Kapitel (S. 805) erwähnten Vorkehrungsmaßregeln gegen Explosionsgefahr und Luftverunreinigung bei der Fabrikation selbst kommen besonders für die öffentliche Wohlfahrt noch in Betracht:

1) Explosionen und Brände,
2) Ruß- und Rauchbelästigungen,
3) Verunreinigung des Bodens und der Wasserläufe.

Es darf hier von vornherein betont werden, daß die Gesundheitsverhältnisse der Anwohner eines Gaswerkes, soweit bekannt, von denen der übrigen Bevölkerung durchaus nicht abweichende sind; ja es hat Zeiten gegeben, in denen man gerade den Emanationen der Gasanstalten, sowie der Beimischung von Teerbestandteilen zum Grundwasser einen heilsamen Einfluß gegen Infektionskrankheiten wie Typhus und Cholera zuschrieb. Ist es doch noch nicht zu lange her, daß man die Ausdünstungen im Innern der Gaswerke für so wenig schädlich hielt, daß mit Keuchhusten behaftete Kinder auf ärztliche Anordnung in das Innere des Retortenhauses gebracht, um durch die gasigen Ausdünstungen geheilt zu werden! (Fronmüller[6]).

Was nun die Gefahren der Gasanstalten für die Adjacenten anbelangt, so können in denselben Brände und Explosionen sich ereignen. Letztere fürchtete man stets bei den Gasometern und zwang deshalb die Fabrikanten diese nur in bestimmten Größen und in massive Gebäude eingeschlossen zu errichten. Aber gerade von dieser Seite droht nur wenig Gefahr. Man kann die Gasometer bei Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln frei und in

jeder Größe aufstellen; denn es wird in denselben nie zu jener notwendigen Mischung von Gas und Luft kommen können, welche zur Explosion nötig ist. Aber selbst wenn an irgend einer Stelle Gas entströmen und dieses entzündet würde, käme es nie zu einer Explosion, sondern immer nur zu einer großen, lodernden Flamme. Größere Gefahr droht im Retortenhause, wo unter Umständen sich explodierbares Gasgemenge entwickeln und bei Betreten des Raumes mit offenem Lichte eine Explosion entstehen kann.

Ursache von Bränden kann die Selbstentzündung der Steinkohlen werden[2, 19]! Um dem vorzubeugen, empfiehlt es sich, die Steinkohlen so zu lagern, daß keine Ansammlung von Wärme im Innern des Haufens stattfinden kann. Die vielfach, besonders früher empfohlenen Kanäle und Schlote zwecks Ventilation sind zu vermeiden[19]. Die Kohle muß eine trockene feuersichere Sohle haben, am zweckmäßigsten auf einem in Cement gebetteten Eisenboden lagern; in dem Kohlenlager darf kein Holzwerk sich befinden, das von Kohle verschüttet werden kann, alle notwendigen Gerüste sollen aus Eisen oder Stein hergestellt sein, die Kohle selbst nicht höher als 2,5 m lagern[19].

Die Möglichkeit der Belästigung der Anwohner durch Ruß und Rauch ist durch Gasfabriken vielfach gegeben, und können bei ungünstigen Windrichtungen dieselben in erheblicher Weise inkommodiert werden. Da jedoch der Schlot in den Gasanstalten 100 Fuß hoch sein muß, so wird unter gewöhnlichen normalen Zuständen ein Herabsinken des Rauches auf den Boden verhindert werden und dieser in der Luft sich verbreiten. Die Rußbelästigung wird auch dann geringer werden, wenn an Stelle von Steinkohlen mit den weniger Staub entwickelnden Koks geheizt werden wird. Gute Heizer und rauchfreie Feuerungen (vergl. Schmidt, Ventilation und Heizung im 4. Bd. 303 dies. Hdbch.) sind die besten Mittel gegen die Belästigung durch Ruß und Rauch.

Eine größere Belästigung entsteht beim sog. „Ausbrennen" der Aufsteigröhren. Sucht man diese nämlich z. B. durch Einführen von glühenden Stangen von angesammelten Teerprodukten frei zu machen, so entwickelt sich ein höchst unangenehmer Qualm, der überall Ruß ablagert und in vielfacher Beziehung den Anwohnern lästig wird. Da dieses Verfahren auch mit Feuersgefahr verbunden ist, so sollte überall auf Reinigung dieser Röhren auf mechanischem Wege gedrungen werden.

Auch das Löschen des Koks, bei welchem Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd sich entwickeln, sollte nie in der Nähe menschlicher Wohnungen geduldet werden.

Die dritte und wohl größte Gefahr liegt in den Verunreinigungen des Bodens und der Wasserläufe durch die Gasanstalten. Wenn auch die Größe und Bedeutung derselben von seiten derer, die wissenschaftlich dieser Frage näher getreten sind, verschieden beurteilt wurde, so ist die Möglichkeit von Gesundheitsschädigungen auf diese Weise nach den Untersuchungen Fronmüllers[6] zweifellos vorhanden. Auf der anderen Seite aber ist es ebenso sicher, daß die Gefahren der Verunreinigungen durch gewisse Vorsichtsmaßregeln beseitigt oder doch auf ein Minimum reduziert werden können. Es hat sich gezeigt, daß das Gaswasser in den Boden eindringen, auf weite Strecken das Wasser verunreinigen und die benachbarte Vege-

tation schädigen kann. Von Fronmüller[6] wurden in Wässern, welche bis 300 m von der Gasanstalt entfernt waren, Bestandteile des Gaswassers nachgewiesen, und anderenorts haben in Flüssen, in welche dieses geleitet wurden, die Fische erheblichen Schaden gelitten. Es ist daher ganz besonders darauf zu achten, daß die ausgemauerten Cisternen der Gasbehälter vollkommen wasserdicht und in gleicher Weise auch die Teer- und Ammoniakgruben unter allen Umständen undurchlässig seien. Das Gaswasser muß in den Gasfabriken selbst weiter verarbeitet, oder aber es muß zu demselben Zwecke in besonderen Röhren in die betreffenden chemischen Fabriken geleitet oder durch diese in geeigneten Gefäßen abgeholt werden.

Daß das Gassperrwasser nicht ohne weiteres in die Flüsse geleitet werden darf, lehrt eine Beobachtung[7] aus Nürnberg, woselbst nach der Entleerung eines Jahre hindurch in Gebrauch gewesenen Gasbehälters auf dem städtischen Gaswerke das Wasser der Pegnitz unterhalb der Mündung des städtischen Hauptkanals in den Fluß bis über Fürth hinab in hohem Grade mit übelriechenden, teerigen Stoffen, welche zum Teil in großen Partien auf dem Pegnitzwasser schwammen, verunreinigt wurde, und die Fische in solcher Menge abstarben, daß man hunderte von Leichen noch in Bamberg und Schweinfurt, sogar in Würzburg, im Main schwimmend fand. Wahrscheinlich verdankte das Gassperrwasser seine intensive Giftigkeit dem Vorhandensein eines Cyanürs oder eines Isocyanürs in demselben. Es wurde fortan die ganze Menge des Sperrwassers nach und nach in den Skrubber geleitet, darin an Ammoniak bereichert und schließlich in den Feldmann'schen Apparat zur Bereitung von Ammoniak gebracht. So erfolgte die Fortschaffung der fatalen Abwässer ohne irgend welche Unzukömmlichkeiten.

c) Gefahren bei der Fortleitung des Gases in die Wohnungen und ihre Verhütung.

(*Vergl. auch* **Rosenboom** *in dies. Hdbch.* 4. *Bd.* 109 *ff.*)

Wie schon oben erwähnt, wird das Gas durch Röhren, welche in den Boden eingelassen sind, aus den Gasanstalten in die Wohnungen fortgeleitet. Man benutzte früher dazu Röhren aus den verschiedensten Metallen. Die besten sind die schmiede- oder gußeisernen Röhren. Kupferne sind zu verwerfen, weil sich in ihnen Acetylen ansammeln kann, welches beim Erwärmen und beim Stoße explodiert. Zinkröhren eignen sich nicht, weil das sich bildende Oxyd durch das ammoniakalische Gas gelöst wird. Zinnröhren sind sehr teuer. Bleiröhren, die sehr vielfach eingeführt sind, haben den Nachteil, daß sie nicht selten, wenn sie im Kalkverputz oder in der Mauer liegen, durch Einklopfen von Nägeln beschädigt und dadurch undicht werden; auch sind Fälle bekannt geworden, in denen Bleiröhren durch Ratten oder Holzwespen (Sirex juvencus und gigas) angefressen und durchbissen wurden. Kautschuk ist das wegen seiner Undichtigkeit schlechteste Material zur Fortleitung des Gases.

Daß aber trotz bestem Materiale und sorgfältigster Verlötung der Leitung diese undicht und schadhaft werden kann, das beweisen die zahlreichen in der Litteratur veröffentlichten Fälle von Leuchtgasvergiftungen durch brüchig oder schadhaft gewordene Röhren. Deshalb ist sorgfältigste Anlage und Ueberwachung der

Gasleitungsröhren und sachgemäßes Verhalten bei etwaigen Rohrbrüchen dringend geboten [18] (vergl. dies. Handb. 4. Bd. 110).

Die Umstände, welche die Rohrleitungen gefährden und Undichtheiten herbeiführen, mehren sich fortwährend; dahin gehören besonders das häufige Aufgraben des Erdbodens für die Zwecke der Kanalisation, Wasserversorgung, den Fernsprechverkehr, die Telegraphie, Leitungen für elektrisches Licht und elektrische Straßenbahnen etc., wodurch die Lagerung der Leitungsröhren gelockert wird. Im gleichen Sinne wirkt der mit dem Wachsen der Städte zunehmende Wagenverkehr durch die infolgedessen eintretenden Erschütterungen des Bodens. Als Ursache der Zerstörung von Gasleitungsröhren fand sich einmal die Einwirkung von Sole aus einem verlassenen Solbrunnen [8]. Nur in seltenen Fällen beobachtet man diese Gasausströmungen durch Rohrbrüche etc. im Sommer [9], die meisten ereignen sich im Winter. Zum Zustandekommen der Vergiftung ist es nicht einmal nötig, daß die Bruchstelle des Rohres unter oder im Hause stattfand, an welchem die Vergiftungen beobachtet wurden; es sind Fälle beschrieben worden, bei denen in den betreffenden Häusern eine Gasleitung überhaupt nicht vorhanden gewesen und in welchen der Rohrbruch sich 10—30 m in der Luftlinie von den betreffenden Erdgeschoß- und Kellerwohnungen entfernt befand. Die Häuser waren zum Teil nicht unterkellert, zum Teil in nicht gutem Bauzustande. So erklärt sich, daß das Gas unter dem fast 1 m tief gefrorenen Boden so weite Strecken zurücklegen konnte, bis es von den geheizten und leicht zugänglichen Wohnungsräumen aspiriert wurde. Der Grund solcher Rohrbrüche ist oft in dem durch die Anlage der Kanalisation nach allen Richtungen hin durchwühlten Boden nachgewiesen worden (Biefel und Poleck [10]). „Bei diesen Arbeiten wurden die Gasröhren der Straßenleitung oft ganz frei gelegt und bei der ungleichmäßigen Beschaffenheit des Bodens dieser aufgelockert. In den zugeschütteten Baugräben setzte er sich ungleichmäßig fest; es bildeten sich Hohlräume, in denen dann beim Straßenverkehr durch die Erschütterungen des fest und tief gefrorenen Bodens Gasröhrenbrüche entstanden, aus denen das Gas nicht wie im Sommer durch das Straßenpflaster in die Luft, sondern nach den nächsten zugänglichen und geheizten Räumen entwich.“ Daß die Diagnose der auf solche Weise zustande kommenden Leuchtgasvergiftungen durch die Geruchlosigkeit des dem Boden entströmten Gases erschwert und damit das Auffinden der schadhaft gewordenen Gasröhren verzögert wird, ist oben bereits (S. 801) erwähnt worden (vergl. dies. Handb. 4. Bd. 111).

Noch viel häufiger bildet die Ursache von Leuchtgasvergiftungen das Entströmen von Gas aus einem offenen Hahne in den bewohnten Räumen oder aus Verletzungen freiliegender Röhren oder undicht gewordenen Löt- und Verbindungsstellen, von denen aus bei offenem Haupthahn das Gas in die Wohnräume gelangt und sich rasch verbreitet. Auch hier kann es unvermerkt zu Vergiftungen kommen, da in diesen Räumen sich aufhaltende Personen das Entweichen des Gases oft gar nicht wahrnehmen; denn auch die feinsten Geruchsnerven können bei langsamem Gasaustritt durch Gewöhnung an den spezifischen Leuchtgasgeruch eine ganz wesentliche Abstumpfung erfahren. Daher kann es kommen, daß gerade dieses wichtigste Hilfsmittel zur Erkennung der Leuchtgasvergiftung, der Geruch des Gases, versagen kann.

Die Erkennung ausgetretenen Leuchtgases durch die chemische Untersuchung ist bereits S. 801 besprochen worden; es erübrigt nun noch, auf die Methoden hinzuweisen, welche ersonnen wurden, um das Ausströmen von Leuchtgas aus der schadhaft gewordenen Rohrstelle oder aus undichten Verbindungs- und Lötstellen nachzuweisen.

Handelt es sich um einen Bruch oder eine Undichtigkeit des Gasrohres auf der Straße, so öffne man, noch ehe man an das Aufgraben und das Suchen nach der undichten Stelle geht, in den nächst gelegenen Häusern die Fenster in Kellern und Erdgeschoßwohnungen und halte sie offen, bis der Leck gedichtet und wenigstens die größere Menge des ausgeströmten Gases wieder aus dem Boden verschwunden ist, was im Winter viel schneller als im Sommer der Fall sein wird. Nur wo die Häuser bis zur Kellertiefe durch einen nach oben offenen Luftschacht vom Straßenkörper getrennt sind, kann diese Vorsichtsmaßregel überflüssig sein[11].

Zum Nachweis der schadhaften Stellen in der Rohrleitung sind zahlreiche Methoden ersonnen worden.

Cantagrel's Leckapparat liegt die Idee zu Grunde, die zu prüfende Gasleitung unter verstärkten oder verminderten Druck zu bringen und dann an dem Apparate selbst zu beobachten, ob sich dieser veränderte Druck längere Zeit hält oder nicht, um einen ev. so starken Druck hervorzubringen, daß die vorhandenen Lecke leicht gefunden werden können. Ein ähnliches Prinzip verfolgt Elster[12] mit der von ihm konstruierten Kompressionspumpe, die dazu dient, Verunreinigungen und Verstopfungen jeder Art (Wasser, Teer, Naphtalin, Rost u. s. w.) durch stoßweise Einwirkung von gepreßter Luft aus Rohrleitungen zu entfernen und Rohre sowie ganze Leitungen durch Kompression der darin enthaltenen Luft unter Beobachtung des Manometers auf Dichtigkeit zu prüfen.

E. Schmidt in Breslau hat einen „Undichtigkeitsprüfer für Straßengasleitungen" (Fig. 9)[13] ersonnen. Derselbe besteht aus einem eisernen, cylindrischen, unten trichterartig erweiterten, offenen Rohre (*a*), welches in geringem Abstande über dem Straßengasleitungsrohre in den Erdboden eingesetzt wird und oben in einen kleinen Behälter (*b*) mündet, welcher in das Straßenpflaster eingesetzt ist. Dieser Behälter ist luftdicht durch den Deckel (*d*) nach oben verschlossen; ist nun in der Rohrleitung

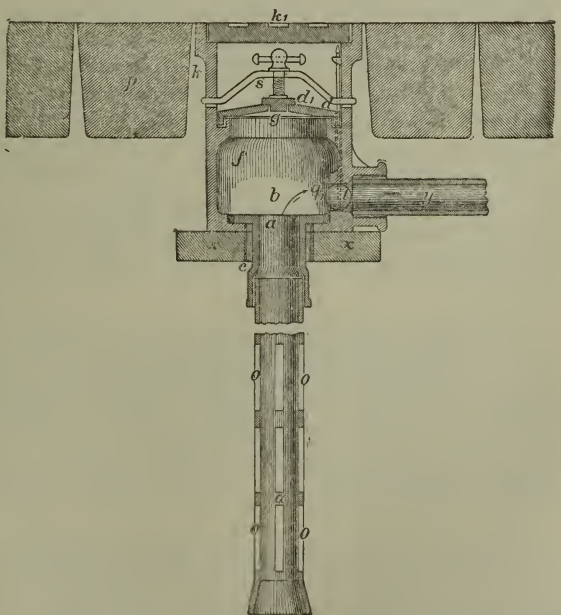


Fig. 9. Undichtigkeitsprüfer für Straßenleitungen nach E. Schmidt.

eine undichte Stelle, so wird das Gas wegen seiner Leichtigkeit in die Höhe steigen und sich in dem oberen Behälter ansammeln; liegt der Apparat nicht gerade über der undichten Stelle des Gasrohres, so wird das ausgeströmte Gas, welches den über dem defekten Gasrohre liegenden Erdboden in größerem Umkreise erfüllt, durch schlitzartige Seitenöffnungen (*o o*) in den Prüfer eintreten und kann dann durch Aufsichtspersonen leicht durch den Geruch oder vermittels Palladiumpapier nachgewiesen werden. Die Apparate müssen in einer Entfernung von 12—15 m voneinander angelegt werden[13]. Dadurch würde man das sonst gebräuchliche Bohren von Probelöchern in die Erde ersparen. — Man hat auch versucht, das entströmende Gas in die zunächststehenden Gaskandelaber zu leiten, um durch Anzünden derselben sowohl das entströmende Gas unschädlich zu machen, als auch auf diese Weise die Undichtheit der zugehörigen Rohrstrecke zu entdecken[14]. — Der Konstruktion des Ansell'schen Gasausströmungsanzeigers[15] liegt das Gesetz der Diffusion zu Grunde, da alle Gase das natürliche Bestreben haben, sich zu vermischen oder auszubreiten, selbst dann, wenn bei verschiedenem spezifischem Gewichte das schwerere Gas zu unterst liegt und bei vollkommener Ruhe kein Grund zu irgend welcher Bewegung vorherrscht. Der Ansell'sche Apparat zeigt bei Mischungen von Gas und Luft das Quantum des vorhandenen Gases an und läßt gleichzeitig erkennen, ob die Mischung gefährlich oder ungefährlich ist; er ähnelt in seiner Konstruktion der eines Aneroid-Barometers. Die Wirkung wird durch eine an der Rückseite des Mechanismus angebrachte dünne Platte von Terracotta hervorgerufen. Dieses poröse Metall wird dem Einflusse der zu untersuchenden Atmosphäre ausgesetzt und nach 1—2 Stunden giebt der Zeiger den Prozentsatz des vorhandenen Gases an.

Gleichfalls auf dem Gesetze der Diffusion beruht der „Elektrische Sicherheits-Kontakt gegen Gasexplosion" von Richard Weber[16]. Eine gewisse Quantität Luft ist in einer mit einem porösen Deckel versehenen Eisenkapsel eingeschlossen, die eine kommunizierende, teilweise mit Quecksilber gefüllte Glasröhre trägt. Sobald eine Quantität Gas mit der porösen Platte in Berührung kommt, wird dieses schneller durch die Platte durchdringen, als die im Innern befindliche Luft entweichen kann. Das Quecksilber wird daher im Glasrohre in die Höhe getrieben und eine Platinspitze berühren, welche mit einem elektrischen Alarmapparate in Verbindung gesetzt ist. Auf diese Weise kann eine Gasausströmung in geschlossenem Raume schnell entdeckt und beseitigt werden.

Diese Apparate scheinen nirgends in größerem Umfange Anwendung gefunden zu haben. Statt ihrer bohrt man längs der Gasröhren im Abstande von 2—5 Metern Löcher in den Erdboden und bringt dann unten offene Glasröhren, in welchen sich ein Stückchen Palladiumpapier befindet, in die Löcher. Eine Bräunung des Papiers läßt auf Ausströmung von Leuchtgas schließen (S. 801 und dies. Handb. 4. Bd. 111).

Um in der Hausleitung vorhandene Schäden nachzuweisen, öffnet man den am Hauptstrang in jeder Wohnung vorhandenen Haupthahn, schließt sämtliche Brennerhähne und beobachtet die Gasuhr; zeigt sich der Stand derselben dauernd unverändert, so

kann aus der Leitung nichts entweichen, und die offene Stelle ist anderwärts zu suchen. Zeigt aber der Stand der Gasuhr ein Entweichen von Gas an, so schreite man nach vorausgegangenem sorgfältigen Lüften zu dem üblichen Ableuchten der Röhren, das dann die defekte Stelle rasch erkennen lassen wird.

Zweckmäßig ist eine Sicherheitsvorrichtung, an der man erkennen kann, ob alle Hähne geschlossen und die Leitungen dicht sind[17]:

Man bringt neben dem Haupthahne ein sog. Umgehungsrohr an, d. h. ein enges Rohr, welches von der Hauptleitung vor dem Haupthahne abzweigt und hinter demselben in die Leitung wieder einmündet. Ist irgendwo im Hause ein Hahn offen oder eine fehlerhafte Stelle, so wird durch dieses Nebenrohr das Gas entströmen können. Wenn aber alle Hähne geschlossen sind und nirgends eine schadhafte Stelle, so strömt kein Gas hindurch. In diese Nebenleitung ist eine Woulf'sche Flasche eingeschaltet, welche zur Hälfte mit Glycerin gefüllt ist; Wasser ist dazu nicht zu gebrauchen, weil es verdunstet. Wenn man nun den Haupthahn öffnet, dann strömt das Gas durch ihn und wird nicht den engen Weg wählen, in welchem der Widerstand groß ist; wenn man aber den Hahn schließt, so steht dem Gase der Umweg offen. Ist alles in Ordnung, so kann kein Gas hier durchstreichen, ist aber ein Fehler vorhanden, so werden Gasblasen durch das Glycerin streichen, und man wird den Fehler sofort erkennen, ihn aufsuchen und beseitigen.

1) **Hirt**, *Krankheiten der Arbeiter* (1871) 104.
2) **Heinzerling**, *Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie* 5. *Heft* 325.
3) *Dingler* (1889) 274. *Bd.* 268.
4) **Eulenberg**, *Gewerbehygiene* 600 (1876).
5) **Brunneau**, *Annales d'hyg. publ.* (1887) 1. *Bd.* 146.
6) **Fronmüller**, *Ueber die sanitätischen Verhältnisse der Leuchtgasfabriken, mit Zugrundelegung eines Gutachtens über die Zweckmäßigkeit der Erweiterung des Nürnberger Gaswerks vom Standpunkt der Sanitätspolizei, D. V. f. öff. Ges.* 8. *Bd.* 205.
7) **H. Kämmerer**, *Ueber die Schädlichkeit des Gassperrwassers für Fische, Bericht über die* 8. *Vers. der Freien Vereinigung bayer. Vertreter der ang. Chemie* (1889) 28.
8) *Journ. f. Gasbeleuchtung* (1892) 35. *Bd.* 116.
9) **Lüssem**, *Experimentelle Studien über die Vergiftung durch Kohlenoxyd, Methan u. Aethylen, Zeitschr. f. klin. Med.* (1885) *No.* 5.
10) **Biefel** *und* **Polek**, *Ueber Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung, Zeitschr. f. Biologie* 16 *Bd.* 76.
11) **Pettenkofer**, *Ueber Vergiftung mit Leuchtgas, Ges.-Ingenieur* (1884) 6. *Bd.* 158.
12) *Gesundheits-Ingenieur* (1890) *No.* 6, 186.
13) „ „ (1887) *No.* 11, 375.
14) „ „ (1889) *No.* 19, 658.
15) „ „ (1880) 247.
16) „ „ (1880) 275.
17) **Rosenthal**, *Vorlesungen über die öffentliche und private Gesundheitspflege* (1887) 145.
18) **Becker**, *V. f. ger. Med.* 3. *Folge* 5. *Bd. Vergl. dies. Handb.* 4. *Bd.* 110 *ff.*
19) **Kunath**, *Chem. Ztg.* 17. *Bd.* 241. — **Lewes**, *Dingl. polyt. Journ.* 278. *Bd.* 3. *Heft*; *Chem.-Ztg.* 16. *Bd. Repertor.* 136.

7. Die gesetzliche Regelung der Anlage von Leuchtgasfabriken.

Die Giftigkeit des Leuchtgases, die Feuers- und Explosionsgefahr in den Gasfabriken, die Gefahren der Verunreinigung von Boden und Wasser und die daraus resultierenden Gesundheitsschädigungen für die Anwohner haben in allen Ländern zu einer gesetzlichen Regelung der Errichtung von Leuchtgasfabriken geführt.

In England[1] kann nach der Gasworks Clauses Act von 1871 keine Gasanstalt errichtet werden, ohne daß sämtliche Bewohner im Umkreise von 300 Ellen ihre Zustimmung gegeben hätten. Das Gas muß ganz frei von Schwefelwasserstoff sein und soll darauf von einem durch die Ortsbehörden anzustellenden Gasprüfer von Zeit zu Zeit geprüft werden.

Die Nuis. Rem. Act 1855 und die Public Health Act. 1875, enthält einen Paragraphen, welcher jede Verunreinigung eines Wasserlaufes oder eines Wasserreservoirs u. s. w. durch irgend welche Residuen und Abfälle der Gasfabrikation sehr strenge — mit 200 Lst. — bestraft. Die unnachsichtliche Handhabung dieser Bestimmung und jener anderen, nach welcher offensive Substanzen nirgends deponiert werden dürfen (Nuis. Removal Act; Sanitary Act) haben zu sehr wesentlichen sanitären Verbesserungen auf diesem Gebiete geführt.

Für Frankreich bestimmt ein Gesetz vom 9. Februar 1867, daß die Gasfabriken 30 m von jeder Wohnung entfernt sein sollen, eine mindestens 3 m hohe Mauer haben und möglichst feuersicher angelegt sein müssen. Ueber Abwässer, Gasometer etc. sind detaillierte Vorschriften erlassen.

In Deutschland gehören die Gasfabriken nach § 16 der Reichsgewerbeordnung vom 1. Juni 1891 zu den konzessionspflichtigen Betrieben.

Die Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke hat für die Gaswerksbetriebe folgende Unfallverhütungs-Vorschriften aufgestellt, welche in der Genossenschaftsversammlung zu Stettin am 25. Juni 1889 beschlossen und vom Reichs-Versicherungsamt unter dem 14. November 1889 genehmigt wurden[4].

I. Vorschriften für Betriebsunternehmer.

a) Allgemeine Bestimmungen.

1) In jedem Betriebe sind die für die Arbeiter erlassenen Unfallverhütungsvorschriften durch Anschlag an leicht sichtbarer Stelle bekannt zu geben. Aufserdem sind die Vorschriften den Arbeitern bei ihrem Eintritt zur genauen Beachtung zu übergeben.

2) Das Betreten der Betriebs- und Maschinenräume durch Personen, welche in denselben nicht dienstlich beschäftigt sind, iss nur gegen besondere Erlaubnis gestattet. Der Betriebsunternehmer hat diesbezügliche Plakate an den Thüren der genannten Räume anbringen zu lassen.

3) Dampfkessel, Maschinen und Apparate dürfen nur von zuverlässigen Personen bedient werden, denen die mit dieser Bedienung etwa verbundenen Unfallgefahren hinlänglich bekannt sind.

4) Arbeiter, von denen dem Betriebsunternehmer bekannt ist, dafs sie an Krämpfen, Fallsucht und Ohnmachten leiden oder aus anderen Gründen die Herrschaft über ihre Bewegungen zeitweise verlieren, sind vom Betriebe überall da auszuschliefsen, wo sie anläfslich ihres Leidens erhöhter Gefahr ausgesetzt sind, oder eine solche herbeiführen können.

5) Der Betriebsunternehmer hat in geeigneter Weise Vorsorge zu treffen, dafs während der Betriebsdauer das Gaswerk und bei gröfserer Ausdehnung des letzteren auch die einzelnen Betriebsstellen unter kundiger Aufsicht sind.

6) Die Betriebsunternehmer haben diejenigen Einrichtungen, Vorkehrungen und Hilfsmittel (z. B. Schutzbrillen, Sicherheitslampen), welche zum Schutze der Arbeiter bestimmt sind, in zweckentsprechender Weise herzustellen bezw. anzuschaffen und stets in gutem Zustande zu erhalten; auch müssen sie, soweit es von ihnen abhängig ist, dafür besorgt sein, dafs die Arbeiter imstande sind, die den letzteren vorgeschriebenen Unfallvorschriften zu befolgen. Das Aufsichtspersonal ist anzuweisen, die Befolgung der Unfallverhütungsvorschriften seitens der Arbeiter streng zu überwachen.

7) Der Betriebsunternehmer hat das Aufsichtspersonal mit Anweisungen über die ersten Hilfeleistungen bei Unfällen und Verletzungen zu versehen und geeignetes Verbandsmaterial in Vorrat zu halten.

8) Mängel an Betriebseinrichtungen, welche dem Betriebsinhaber oder dessen Stellvetreter zur Kenntnis kommen, sind — sofern die Mängel nicht alsbald beseitigt werden können — sogleich in ein besonderes Buch einzutragen und die Vermerke über getroffene Abhilfe demnächst beizufügen.

b) Betriebsanlagen.

9) Alle Apparate und Maschinen müssen sicher zugänglich und sicher zu bedienen, die Arbeitsstellen genügend beleuchtet sein.

10) Zugänge zu Unterkellerungen, Gruben und Schächten sollen, soweit dies aus Gründen des Betriebszweckes angängig ist, durch Treppen mit sicheren Geländern, Steigeisen oder eiserne Leitern vermittelt werden. Die Mündungen von Fahrstühlen und Aufzügen müssen durch sichere Geländer geschützt werden.

11) Gruben, Löcher und Einsteigeschächte sind durch sichere Abdeckungen zu verschliefsen, bei zeitweiser Entfernung der letzteren ist gegen das Hineinfallen geeignete Vorsorge zu treffen.

12) Freie Oeffnungen in zwischen dem Retortenhause und den angrenzenden Apparateräumen befindlichen Scheidemauern sind in allen Fällen unzulässig. Verbindungsthüren und Fenster sind in solchen Scheidewänden nur dann statthaft, wenn sie das Uebertreten etwa ausgeströmter Gasmengen aus einem Raum in den andern verhindern.

13) Retortenhäuser, Kühl- und Reinigungsräume müssen durch Schlote oder Oeffnungen von ausreichendem Querschnitt gelüftet sein.

14) Feuerungsanlagen in Kühl-, Reinigungs- und Apparateräumen sind unzulässig. Die Beleuchtung dieser Räume durch offene Flammen darf nur von aufsen geschehen; letztere sind so anzubringen, dafs aus dem Inneren etwa austretende Gasmengen an den offenen Flammen sich nicht entzünden können.

15) In Oelgasanstalten müssen die Behälter, welche zur Aufnahme und Vorwärmung des zu vergasenden Oeles dienen, so aufgestellt und eingerichtet sein, dafs eine Gefahr für die Entzündung des Oeles nicht besteht. Das Nachfüllen von Oel in solche Behälter soll unter keinen Umständen mittels tragbarer Gefäfse erfolgen.

16) Wechselvorrichtungen mit Wasserabschlüssen (sog. nasse Wechsler) sind so einzurichten, dafs ein Gasaustritt während des Umsetzens der Wasserglocke nicht stattfindet.

17) Bei Retorten, welche aufser Betrieb gesetzt sind, ist Sorge zu tragen, dafs kein Gas aus der Vorlage durch die Steigröhren in die Oefen gelangen kann.

18) In Bewegung befindliche Maschinenteile, deren Nähe gefahrbringend werden kann, sind, soweit es der Betrieb zuläfst, mit schützenden Vorrichtungen zu versehen.

19) An Triebwellen sollen Kuppelungen und Stellringe mit versenkten Schrauben versehen sein; vorstehende Köpfe und Keile müssen geschützt werden.

20) Zahnräder sind an gefährlichen Stellen an der Einlaufseite mit Schutzhauben zu versehen.

21) Kreissägen sind, soweit es ihre Bedienung zuläfst, mit Schutzhauben und Spaltkeilen, unter dem Tisch mit Schutzkästen zu versehen. Letzteres gilt auch von Bandsägen.

22) An allen Maschinen sind nach Möglichkeit Selbstöler anzubringen. Das Schmieren mit der Hand während des Ganges der Maschinen ist nur zulässig, wenn dies ohne Gefahr für den Arbeiter ausführbar ist; erforderlichenfalls sind geeignete Schutzvorrichtungen zur Sicherung des Arbeiters anzuwenden oder die Maschinen während des Schmierens still zu stellen.

Von besonderer Bedeutung sind noch folgende Abschnitte dieser Unfallverhütungs-Vorschriften.

e) Rohrlegungen.

29) Bei Rohrlegungen sind die Gruben, insoweit es die Bodenbeschaffenheit erfordert, in entsprechender Weise gegen Einstürzen zu sichern. Schwere Röhren und dergl. sind nur mittels geeigneter Hebezeuge herablassen, wobei besonders darauf zu achten ist, dafs sich unter schwebenden Lasten niemand aufhält. — Arbeiten an bestehenden Gasleitungen, bei welchen gröfsere Gasausströmungen zu befürchten sind, dürfen nur unter sachverständiger Aufsicht und unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmafsregeln vorgenommen werden.

II. Vorschriften für versicherte Personen (Arbeitnehmer).

a) Allgemeine Bestimmungen.

1) Die Arbeiter haben dafür zu sorgen, dafs die ihnen zur Arbeit oder zur Beauf-

sichtigung angewiesenen Betriebsstellen nicht von unbefugten Personen betreten werden.

2) Die Arbeiter haben durch aufmerksame Bedienung der Maschinen und Apparate jedem Unfall vorzubeugen; sie sollen in allen Fällen, in welchen ihre eigene Kenntnis und Erfahrung nicht ausreicht, sich an ihre Vorgesetzten wenden, um Belehrung zu erhalten. Die angebrachten Schutzvorkehrungen haben sie vor Beschädigungen zu bewahren, für ihre Instandhaltung nach Kräften beizutragen und bei entdeckten Mängeln sofort Anzeige bei dem Nächstvorgesetzten zu machen.

3) Jeder Arbeiter hat, soweit er nicht imstande ist, der Gefahr selbst vorzubeugen, von allen im Bereiche seiner Thätigkeit ihm zur Kenntnis gelangenden Vorkommnissen, Einrichtungen und Zuständen, welche eine Gefahr im Gefolge haben können, seinem unmittelbar Vorgesetzten Anzeige zu machen.

4) Es ist streng untersagt, betrunken zur Arbeit zu kommen oder sich während der Arbeitszeit zu betrinken.

b) Arbeiten an Maschinen.

5) Arbeiter, welche an oder in der Nähe von in Bewegung befindlichen Maschinen beschäftigt sind, dürfen nur eng anliegende Kleider tragen.

6) Ehe Maschinen, Aufzüge, Triebwerke und dergl. in Gang gesetzt werden, hat der betreffende Maschinist entweder ein deutlich vernehmbares Zeichen zu geben, oder sich selbst zu überzeugen, dafs keine Gefahr für andere Personen vorliegt.

7) Das Putzen, Reinigen, Schmieren und Ausbessern von Maschinenteilen darf an gefährlichen Stellen nur bei Stillstand der betr. Maschinen, nicht aber während deren Bewegung erfolgen.

8) Während des Betriebes ist das Auflegen und Abwerfen von Riemen von über 80 mm Breite nur mittels geeigneter Werkzeuge gestattet.

9) Zu Arbeiten, bei welchen durch abspringende Splitter und Funken die Gefahr der Augenverletzung vorliegt, sind die seitens des Betriebsunternehmers gelieferten Schutzbrillen überall, wo es möglich ist, zu benutzen.

10) Bei Fahrstühlen ist auf den sicheren Abschlufs des Schachtes und die Feststellung des Förderkorbes an den Haltestellen besonders Bedacht zu nehmen.

c) Explosions- und Erstickungsgefahr.

11) Kühl-, Reinigungs- und Apparateräume dürfen nie mit offenem Lichte betreten werden. Ist eine besondere Beleuchtung durch Handlampen nötig, so darf dieselbe nur durch Sicherheitslampen geschehen, von deren ordnungsmäfsigem Zustande der Arbeiter sich vorher zu überzeugen hat.

12) Aufser Betrieb gesetzten Apparaten — auch Gasmessern — in welchen sich vorher Gas befand, darf eine offene Flamme nicht eher genähert werden, bis jede Gefahr der Explosion durch ausreichende Lüftung oder durch andere geeignete Mittel beseitigt ist.

13) Alle in der Erde gelegenen, abgedeckten Gruben und Schächte sind nur mit gröfster Vorsicht zu besteigen, weil die Ansammlung schädlicher Luft oder entzündbarer Gase jedesmal vorausgesetzt werden mufs. Die Gruben sind deshalb zunächst zu lüften oder in anderer Weise (durch Eingiefsen von Wasser aus Kannen mit Brausen) von der schlechten Luft zu befreien. Kann ein sicherer Erfolg nicht abgewartet werden, oder liegt Gefahr in Verzug, so darf das Besteigen solcher Gruben und Schächte erst dann erfolgen, wenn der betreffende Arbeiter durch ein um den Leib befestigtes Seil sich dahin versichert hat, dafs er im Falle der Not durch andere anwesende Personen in die Höhe gezogen werden kann. Etwa notwendige Beleuchtung darf nur mittels Sicherheitslampen erfolgen, von deren ordnungsmäfsigem Zustande der Arbeiter sich vorher überzeugt hat.

14) Bei dem Oeffnen der beschickten Retorten ist das ausströmende Gas durch einen mit Flamme brennenden Körper zu entzünden. Die Anwesenheit von nur glühenden Körpern ist untersagt.

15) Das Rauchen und das Anzünden von Streichhölzern in den Kühl-, Reinigungs- und Apparateräumen ist verboten.

Bei Arbeiten aufserhalb der Fabrik ist das Rauchen überall da verboten, wo Gasentweichungen oder Gasanhäufungen stattfinden können.

d) Rohrlegungen.

16) Bei Rohrlegungen sind die Gruben, insoweit es die Bodenbeschaffenheit erfordert, in entsprechender Weise gegen Einstürzen zu sichern. Schwere Röhren und dergl. sind nur mittels geeigneter Hebezeuge herabzulassen, wobei besonders zu be-

achten ist, dafs sich unter schwebenden Lasten niemand aufhält. Arbeiten an bestehenden Gasleitungen, bei welchen gröfsere Gasausströmungen zu befürchten sind, dürfen nur unter sachverständiger Aufsicht und unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmafsregeln vorgenommen werden.

e) Installationen.

17) Jeder Arbeiter darf die von ihm hergestellten oder ausgebesserten Gaseinrichtungen (Leitungen, Lampen, Gasmesser und deren Verbindungen) der dauernden Benutzung erst dann übergeben, nachdem er die Dichtigkeit erprobt hat.

18) Bei Benutzung von Leitern ist darauf zu achten, dafs dieselben mit Schutzvorrichtungen gegen das Ausgleiten versehen sind.

19) Die Arbeiter sollen alle von ihnen zu benutzenden Baugerüste vorher prüfen und sich von deren sicherer Beschaffenheit selbst überzeugen.

20) Wenn in geschlossenen Räumen Gasgeruch bemerkt wird, so ist vor Aufsuchen der undichten Stellen zunächst durch Oeffnen der Thüren und Fenster, namentlich der oberen Flügel der letzteren, vollkommene Auslüftung herzustellen. Erst dann darf die Untersuchung beginnen, wobei aber keinesfalls ein offenes Licht (Streichholz) zur Entdeckung der undichten Stellen zur Anwendung kommen darf. Wenn eine besondere Beleuchtung einzelner Teile zu umgehen ist, so mufs dieselbe mittels Sicherheitslampen erfolgen, von deren ordnungsmäfsigem Zustande der Arbeiter sich vorher überzeugt hat. Bei Gasanhäufungen in Kellerräumen ist besondere Vorsicht nötig, und sind die erforderlichen Untersuchungen womöglich in Gegenwart von wenigstens zwei Personen auszuführen.

Die von der Rückversicherungsabteilung des Verbandes öffentlicher Feuerversicherungsanstalten erlassene Geschäftsanweisung für die Behandlung der Versicherungen mit erhöhter Feuersgefahr (Revidierte Auflage vom 10. Mai 1880) enthält für Gasanstalten die Bedingung, daß die Gasometer freistehend mindestens 10 m von den Gebäuden entfernt angelegt, oder bei geringerer Entfernung mit einem besonderen Entleerungsrohr unter der Glocke versehen sein sollen, um im Falle eines Brandes durch dasselbe das Gas entweichen lassen zu können und dadurch eine Explosion zu verhüten.

1) **Uffelmann**, *Darstellung des auf dem Gebiete der öff. Gesundheitspflege in aufserdeutschen Ländern bis jetzt Geleisteten* (1878) 607.
2) *Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung* (1889) *No.* 7, 213—217.
3) **Heinzerling**, *Gefahren in d. chem. Industrie* 5. *Heft* 337.
4) *Amtliche Nachrichten d. Reichs-Versicherungsamtes* 6. *Jahrgang No.* 5, 155—159.

B. Die Teerindustrie.

1. Gewinnung des Teers [1].

Seit der Entdeckung des Phenol und Anilin durch Runge im Jahre 1834 hat der Teer eine außerordentlich große Bedeutung für die chemische Industrie erlangt. Weitaus der größte Teil desselben wird als Steinkohlenteer oder Gasteer als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation erhalten. Auch in den Kokereien, aus schottischen Hochöfen, sowie bei der trockenen Destillation bituminöser Felsarten, aus Torf und Braunkohle, ferner aus den schwersten Destillaten und Rückständen der Petroleumraffinerien und dergl. wird Teer gewonnen; doch sind diese Bezugsquellen im Vergleiche zu der Produktion von Teer in Gasfabriken geringfügige. Im folgenden soll

deshalb auch vorwiegend vom Steinkohlenteer oder Gasteer die Rede sein.

Man schätzt das Erträgnis der deutschen Gasanstalten an Teer auf fast 100000 t; England erzeugt 560000 t, Nordamerika 120000 t Teer. Wie groß aber auch der Bedarf an Teer geworden ist, geht daraus hervor, daß eine deutsche Farbstofffabrik in Ludwigshafen täglich 4000 kg Benzol entsprechend 120000 t Teer im Jahr verbraucht. Grandhomme[2] giebt für die Höchster Farbwerke einen jährlichen Bedarf von 46520 Doppelzentnern an Produkten der Teerdestillation an.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen zur Herstellung des Leuchtgases entweichen die Bestandteile des Teeres aus den Gasretorten in Dampfform mit etwas äußerst fein verteiltem Kohlenstoff gemischt; sie schlagen sich in der Hydraulik (S. 795), in den Kondensatoren und Waschern (S. 796) in flüssigem Zustand zusammen mit dem ammoniakalischen Gaswasser nieder; Teer und Gaswasser läßt man gemeinsam in einen einzigen großen Behälter zusammenfließen und ablagern. Die Gesamtausbeute an Teer aus der Steinkohle kann man im Durchschnitt auf 5 Gewichtsprozente anschlagen.

Der Transport des Teers aus den Gasanstalten in chemische Fabriken zum Zwecke der weiteren Verwendung und Verarbeitung desselben geschieht vermittels eiserner Reservoire von Cylinder- oder Kastenform durch die Eisenbahn oder besondere Schiffe. Aus diesen Teerboten oder Teerwagen wird der Teer häufig durch Dampfpumpen in hoch gelegene eiserne Reservoire gepumpt, damit man aus diesen, nachdem sich das Wasser von dem Teer geschieden hat, den letzteren direkt durch natürlichen Fall in die sog. Destillierblase zur weiteren Verarbeitung laufen lassen kann.

Die Gewinnung von Teer aus Braunkohlen erfolgt in Teerschwelöfen oder Retorten gleichfalls durch trockene Destillation.

Litteratur *s. S.* 829.

2. Eigenschaften und Bestandteile des Teers.

Der Steinkohlenteer ist eine schwarze schmierige Flüssigkeit, ein kompliziertes Gemenge chemischer Verbindungen. Er hat einen penetranten Geruch und ein spezifisches Gewicht von 1,1—1,2. Seine Hauptbestandteile sind:

Kohlenwasserstoffe und zwar solche der Methanreihe von Methan-CH_4 bis zu den hochsiedenden Paraffinen $C_{27}H_{56}$, ferner Olefine und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylole, Styrol, Naphtalin, Anthracen u. a.;

Sauerstoffhaltige Körper, wie Wasser, Holzgeist, Weingeist, Aceton, wenig Essigsäure und Benzoësäure, Phenol, Kresole, Xylenole u. a.;

Schwefelhaltige Körper, so Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff u. s. w.;

Chlorhaltige Körper;

Stickstoffhaltige Körper, wie Ammoniak, Anilin, Chinolin Pyridin;

Freien Kohlenstoff und schließlich ein unentwirrbares Gemisch von Asphalt oder Pech.

Qualität und Quantität des Teers sind verschieden, je nach der

Art der Kohlen, welche bei der Leuchtgasfabrikation verwendet wurden und je nach der Temperatur, welche dabei geherrscht hatte. Der Teer der Kokereien variiert von dem der Gasfabriken nur durch seine geringere Quantität nicht aber in der Zusammensetzung. Aehnlich ist auch die chemische Beschaffenheit der anderen Teerarten, des Braunkohlenteers und des Holzteers.

3. Verwendung des Teers.

Der rohe oder allenfalls durch Abdampfen eingedickte Teer findet eine umfangreiche Verwendung zur Konservierung von Baumaterialien aller Art, wie Steinen, Holz, Eisen, Mauerwerk, welche dadurch vor der Einwirkung der atmosphärischen Luft und den schädlichen Einflüssen von Säuredämpfen geschützt werden.

Auch zum Anstreichen von Metallen, gußeisernen Röhren der Gasleitungen und chemischen Fabriken, für Salzsäuregefäße und zur Erzeugung von Asphaltröhren dient der rohe Teer. Wichtig ist seine Verwendung zur Herstellung der Dachpappe oder des Dachfilzes.

Den Teer benutzt man ferner auch bisweilen zum Anstreichen der hölzernen Fußböden in Hospitälern, Kasernen, Arbeiterwohnungen etc., um sie wasserdicht zu machen; auch hat man dabei an die desinfizierenden Eigenschaften des Teers gedacht und geglaubt die Gefahr der Ansteckung durch Krankheitskeime zu verringern. Diesen Eigenschaften verdankt der Teer auch seine Verwendung gegen die Kartoffel- und Traubenkrankheit; doch erwies sich diese nicht als zweckmäßig, da so behandelte Reben unangenehm schmeckende Trauben und Wein geben.

Eine weitere ausgedehntere Anwendung findet der Teer bei der Rußfabrikation. Diese beruht im allgemeinen auf der Verbrennung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe bei unvollkommenem Luftzutritt; hierbei verbrennt hauptsächlich der am leichtesten entzündliche Wasserstoff, während der größte Teil des Kohlenstoffs sich in Form von Ruß abscheidet. Man unterscheidet leichten, schweren und Glanzruß.

Schließlich wird der Teer auch, wo anderweitige Verwendung nicht vorliegt, verbrannt und zwar häufig wiederum zur Heizung der Gasretorten selbst.

Eine ausgedehntere therapeutische Verwendung hat der Teer besonders bei Hautkrankheiten gefunden. Hier bewirkt er bei äußerlicher Applikation in verschiedenen Konzentrationen und Mischungen eine akute Entzündung, welche imstande ist die Produkte sehr lange dauernder chronischer Entzündungen, wie bei Ekzemen und Psoriasis, zum Verschwinden zu bringen. Innerlich pflegt hie und da noch die officinelle Aqua Picis gegeben zu werden (1 Teil Teer mit Bimsstein gemischt und dann mit 10 Teilen Wasser geschüttelt und das Flüssige abgegossen). Man benutzte dieses Teerwasser innerlich gegen Tuberkulose, äußerlich als Verbandwasser und zu Inhalationen gegen Keuchhusten.

Wichtiger aber als alle die bisher aufgezählten Verwendungsweisen ist die Herstellung der Karbolsäure, des Anilins, des Naphtalins, des Naphthols, der Teerfarbstoffe

(Anilinfarben), vieler Medikamente, wie Salicylsäure, Antifebrin, Antipyrin, des Saccharins und der photographischen Entwickler und einer stetig sich mehrenden Zahl anderer für Technik und Medizin gleich bedeutsamer Stoffe aus Steinkohlenteer.

4. Gefahren bei der Gewinnung und Verwendung des rohen Teers und deren Verhütung.

Ueber die Gesundheitsverhältnisse der Teerarbeiter wissen wir, daß diese im allgemeinen sehr günstige sind; Schwindsucht scheint sehr selten, Katarrhe der Luftwege und des Magendarmkanals, Augenentzündungen [14], sowie Rheumatismus scheinen häufiger aufzutreten. Die durchschnittliche Lebensdauer stellt sich auf 60—62 Jahre [3].

Hoffmann [14] berechnet 1,5 Proz. spezifischer Erkrankungen des gesamten Arbeiterpersonals in den Teer- und Paraffinfabriken, Grotowsky [15] eine durchschnittliche Lebensdauer dieser Arbeiter von nur 46 Jahren und 3 Monaten.

Die Teerdämpfe scheinen keinen schädlichen Einfluß auf die Respirationsorgane auszuüben; man glaubte sogar früher im Teer ein vortreffliches Mittel gegen Erkrankungen der Lunge und des Kehlkopfes gefunden zu haben.

Dagegen scheint der Teer bei längerer Berührung die äußere Haut sehr nachteilig zu beeinflussen [4]. Es kommt nämlich bei Arbeitern in Teerfabriken eine Hautkrankheit vor, welche auf einer entzündlichen Reizung des gesunden und noch viel erheblicher des kranken Gewebes beruht und die verschiedensten Hautaffektionen je nach der Empfindlichkeit und Widerstandsfähigkeit der Haut hervorrufen kann und gewöhnlich als „Teerkrätze“ bezeichnet wird. Diese stellt sich als einfache Akne, die nach Entfernung aus den Teerräumen sehr langsam sich zurückbildet, oder als Ekzem und in schweren Fällen als Psoriasis dar.

Diese Affektion tritt ursprünglich nur an den oberen Extremitäten auf, wird aber von da leicht an andere Stellen übertragen, besonders auch auf das Scrotum. Hier kann es dann bei Vernachlässigung der Erkrankung zu den schlimmsten Formen der Ekzeme kommen und Volkmann sah sogar Carcinome am Scrotum und in einem Falle ein Cancroid des Augenlides, welche auf die schädlichen Einflüsse des Teers zurückzuführen waren. Wahrscheinlich ist die Ursache aller dieser Affektionen, besonders auch des dem Schornsteinfegerkrebse verwandten Hodenkrebses in der im Teer wie auch im Ruße enthaltenen Karbolsäure zu suchen; andere beschuldigen das Naphtalin, wieder andere das Kreosot [14]. Bei längerer Berührung des Teers mit der Haut, besonders wenn größere Flächen derselben der Einwirkung des Teers ausgesetzt werden, wie dies zuweilen auch bei der therapeutischen Verwendung der Fall ist, beobachtet man Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, Uebelkeit, Brechneigung und Erbrechen, Durchfälle mit Leibschmerzen, Fieber, Benommenheit und Schwindelgefühl. Dazu kommen Beschwerden beim Wasserlassen, Ischurie und Strangurie, Albuminurie und Oedeme [5].

Es ist deshalb bei allen Manipulationen mit den verschiedenen Teerarten auf peinlichste Reinlichkeit zu

achten. Die Arbeiter sollen sich häufig unter Anwendung von Schmierseife waschen und in den Fabriken Gelegenheit zum baden finden. Diese selbst sollen sorgfältig ventiliert, sehr reinlich gehalten werden und die Fußböden am besten aus Asphalt hergestellt sein.

Aber auch sonst drohen den Arbeitern bei der Gewinnung und vor allem bei der verschiedenartigen Verwendung des Teers mannigfache Gefahren.

Schon beim Transport des Teers aus den Gasfabriken ist durch das Entweichen von Dämpfen, besonders von Schwefelammonium, die Möglichkeit von Gesundheitsschädigungen gegeben. Um solche zu verhüten, ist darauf zu achten, daß die Teerbote oder Teerwagen luftdicht verschlossen sind und beim Auspumpen derselben sollen die Deckel nur soweit geöffnet werden, daß man das Pumprohr einführen kann.

Bei der Verwendung des Teers zur Imprägnierung von Holz wird derselbe mit Teeröl von hohem Karbolsäuregehalt gemischt; beim Verdünnen dieser Mischung entwickeln sich reichliche Dämpfe von Karbolsäure und Naphtalin, die durch sorgfältigen Verschluß der Cisterne und durch besondere, nach dem Schornsteine des Dampfkessels führende Kanäle unschädlich gemacht werden müssen. Geschieht dieses nicht, so setzt man gerade hier die Arbeiter den schädlichen Einflüssen der Karbolsäure auf die Schleimhäute, besonders der Augen und des Respirationstraktus mit ihren unangenehmen Folgen aus. Außerdem beobachtet man bei solchen Arbeitern auch das Auftreten der „Teerkrätze". In Imprägnieranstalten dieser Art sollte es deshalb gleichfalls nicht an Badeeinrichtungen mangeln.

Die Benutzung des Teers zur Herstellung von Dachpappen und Dachfilz ist aus zwei Gründen mit schweren Belästigungen und Gesundheitsschädigungen für die Arbeiter und die Anwohner verknüpft. Beim Kochen des Teers, welches zur Entwässerung desselben nötig ist, entweichen die leichten Teeröle, Benzol, Karbolsäure, Naphtalin u. a. in die Luft, sofern sie nicht kondensiert werden. Es ist deshalb stets darauf zu achten und gesetzlich bei der Anlage solcher Fabriken zu fordern, daß die Kondensation dieser Gase und Dämpfe stattfinde. Eine zweite Gefahr droht durch die Feuerung und die Verwendung offener Kessel. In dieser Hinsicht ist darauf hinzuwirken, wie es in den meisten Fabriken jetzt auch geschieht, daß die Feuerung außerhalb des Fabrikraumes angelegt, oder noch besser, daß die Erwärmung in mit Dampf geheizten Cylindern vorgenommen werde. Die entweichenden Oele läßt man durch ein Abzugsrohr in eine Kühlschlange leiten und sammelt sie zu anderweitiger Verwendung.

Die Fabrikation von Ruß aus Teer beruht auf einer Verbrennung des Teers bei ungenügender Sauerstoffzufuhr. Letztere wird so geregelt, daß im wesentlichen nur der mit dem Kohlenstoff verbundene Wasserstoff verbrennt, während sich der unverbrannte Kohlenstoff in fein verteiltem Zustande — als Ruß — abscheidet.

Mit dieser Fabrikation sind mannigfache Gefahren und Belästigungen für die Arbeiter und die Anwohner verknüpft. Zuweilen treten in den Rußkammern dadurch Explosionen auf, daß die in denselben sich ansammelnden und explodierbaren Schweelgase bei unvorsichtiger Feuerung oder beim Aufgehen von zu großen Massen Teerölen durch Mischung mit Luft

sich entzünden. Vor Beginn der Arbeit müssen deshalb diese Schweelgase durch ein besonderes Dunstrohr entfernt und die Kammern ventiliert werden. Da die Rußfabriken ohnedies nur weitab von volkreichen Städten errichtet werden dürfen, so besteht kein Bedenken diese Gase ins Freie treten zu lassen, obwohl ein nachteiliger Einfluß auf die Vegetation und besonders auf das Getreide beobachtet wurde. Außerdem ist aber auch der Arbeiter im Feuerungsraum durch die mitunter explosionsartig herausschlagende Flamme gefährdet.

Eigentümlich ist eine Erkrankung derjenigen Arbeiter, die den Ruß (bei der Verpackung derselben) mit den Füßen in Fässern feststampfen. Bei diesen tritt nämlich zwischen den Zehen, an den Oberschenkeln und Genitalien, seltener am Munde eine von den Hautdrüsen ausgehende Hautaffektion ein. Dieselbe erinnert an den — jetzt beinahe verschwundenen — Schornsteinfegerkrebs und an die krebsartige Hautkrankheit, welche bei Petroleumraffineuren (S. 861) und bei den mit der Verarbeitung von Teerölen beschäftigten Arbeitern vorkommt. Welcher Bestandteil des Rußes die Hautkrankheit veranlaßt, ob, wie einige Autoren annehmen, das Naphtalin, ist noch nicht genügend festgestellt[17]. Bäder, deren Benutzung eine obligatorische sein müßte, sind das beste Mittel gegen die Entstehung dieser Krankheit, wenn es nicht gelingen sollte, den „Fußbetrieb“ durch Maschinenbetrieb zu ersetzen.

Durch die dauernde Einatmung von Ruß erkranken die Arbeiter vielfach an Katarrhen der Respirationsorgane und an Kohlenlunge (S. 319 und 443).

Auch sonst sind vielfach Bestrebungen gemacht worden, die Rußfabrikation zu verbessern und die Gefahren für die Arbeiter zu verringern[6].

So hat Robert Dreyer in Halle a. S. einen Rußapparat konstruiert, welcher den Vorzug besitzt die Explosions- und Verbrennungsgefahr zu vermeiden und auch den Arbeiter vor den schädlichen Einwirkungen des Rußes zu schützen, weil er in einem geschlossenen Raume aufgestellt wird, den während des Betriebes niemand zu betreten nötig hat. — Auch die Elektrizität soll zur Vervollkommung der Rußfabrikation Verwendung finden.

R. Irwine stellt in der Kondensationskammer zwei schmiedeeiserne Platten auf, welche mit einer großen Anzahl von sich gegenüberstehenden Spitzen versehen sind. Die Platten sind mit Schellackfirnis überzogen, nicht aber die Spitzen. Werden erstere mit den Polen einer Dynamomaschine verbunden, so werden die Rußpartikelchen an den Spitzen angezogen oder setzen sich auf den Platten ab[16].

In einer Rußfabrik des Bezirkes Merseburg-Erfurt hat man in folgender Weise gegen das Hinausdringen von Rußteilchen in die Luft Abhilfe zu schaffen gesucht[7]:

Auf die rotierende Welle der Apparate (mit den Sammelscheiben für Ruß) wurde eine Blechhülse aufgesetzt, von welcher Drahtstäbe radial abgingen, an denen ein Ring befestigt war. Ueber letzteren legt man ein Stück grobes, mit Teer bestrichenes Leinen so, daß dasselbe am Rande überhing. Die Apparate erhielten durch diese Einrichtung eine Ueberdachung wie ein Regenschirm, und so kommt es, daß jetzt die rußhaltigen Brenngase auf der inneren und äußeren Seite des Zeuges sich ansetzen.

In vielen Fabriken hat man den Kesselheizern Anleitung zur Erzielung möglichst rauchfreier Feuerung gegeben und hierdurch viel

zur Verminderung der Rauchplage beigetragen. (Vergl. dies. Hdbch. 4. Bd. 303).

5. Die Destillation des Teers [1].

Ungleich bedeutungsvoller und wichtiger als die Verwendung des rohen Teers ist für die chemische Industrie die Destillation desselben. Liefert ja doch diese in erster Linie jene so unentbehrlichen Stoffe, welche den Ausgangspunkt für die Herstellung der wertvollsten Farbstoffe und Medikamente darstellen.

Auch hier bildet der Steinkohlenteer das wertvollere Material im Vergleiche zu den anderen Teerarten, besonders zu Holzteer und Braunkohlenteer, welche hauptsächlich zur Herstellung von Paraffin, Benzol, Karbolsäure, Mineralöl und Kreosot verwendet werden können.

Vorbedingung für eine möglichst gute, ruhige Destillation ist, daß der Teer vollständig von dem Gaswasser befreit sei, welches ihm bei dem Bezug aus den Gasfabriken stets anhaftet. Denn beim Vorhandensein von Wasser oder öligen Bestandteilen kommt es in der Siedehitze zu stoßweisem Kochen und selbst zu explosionsähnlichem Herausschleudern des Retorteninhaltes. Diese vollständige Entwässerung erzielt man schon zum größten Teil durch längeres Lagern des Teers, noch besser aber mit Hilfe besonderer Apparate, so der Dampfschlange nach Girard und de Laire, oder unter Anwendung des Kunath'schen Teerscheiders (Prinzip: Ausbreitung des Teers über große Ueberlaufrinnen) oder auch einer Entwässerungsblase.

Neben dem Wassergehalt des Teers spielt wohl auch der sog. „freie Kohlenstoff", von welchem der Teer bis zu 25 Proz. enthalten kann, eine Rolle beim Uebersteigen desselben während der Destillation.

Dies erklärt sich nach Köhler[10] daraus, daß die sich beim Erhitzen entwickelnden Gas- und Dampfbläschen an den festen Kohlenteilchen adhärieren und infolgedessen nicht sofort entweichen können; dadurch wird aber im Augenblick das Volumen des Teers derartig vergrößert, daß er in der Blase nicht mehr Platz findet und durch den Kühler übertritt.

Zur Destillation des Teers dienen schmiedeeiserne Blasen, welche vor gußeisernen den Vorzug haben, daß sie nicht leicht springen können; diese haben eine Blechstärke von 10—13 mm Dicke und fassen etwa 20—30 Tonnen Inhalt. Die Form ist ein stehender Cylinder von ungefähr gleicher Höhe wie Durchmesser mit nach oben gewölbtem Deckel und nach oben gewölbtem Boden; seltener im Gebrauche sind liegende Cylinder, deren Konstruktion sich aus den beifolgenden Abbildungen (Fig. 10, S. 824) ergiebt. Diese Blasen sind eingemauert und werden direkt mit Kleinkohle, Koks oder auch mit Schwerölen geheizt. Die Füllung der Blase geschieht durch ein weites Rohr, zum Ablassen des Rückstandes nach der Destillation dient ein anderes Rohr, das mit einem Hahn versehen ist; zur Ableitung der Dämpfe ist ein gußeiserner Helm angebracht, welcher sich in ein zum Kühlbottich führendes Eisenrohr fortsetzt; dieses wieder ist unmittelbar an die schmiedeeisernen oder auch bleiernen Kühlröhren (Fig. 11, S. 824) angeschlossen. Aus den Kühlröhren gelangen die Destillationsprodukte in die Vorlagen. Kühlröhren und Blasen befinden sich in besonderen, von einander durch eine massive Mauer abgeschlossenen Räumen. Die Vorlagen,

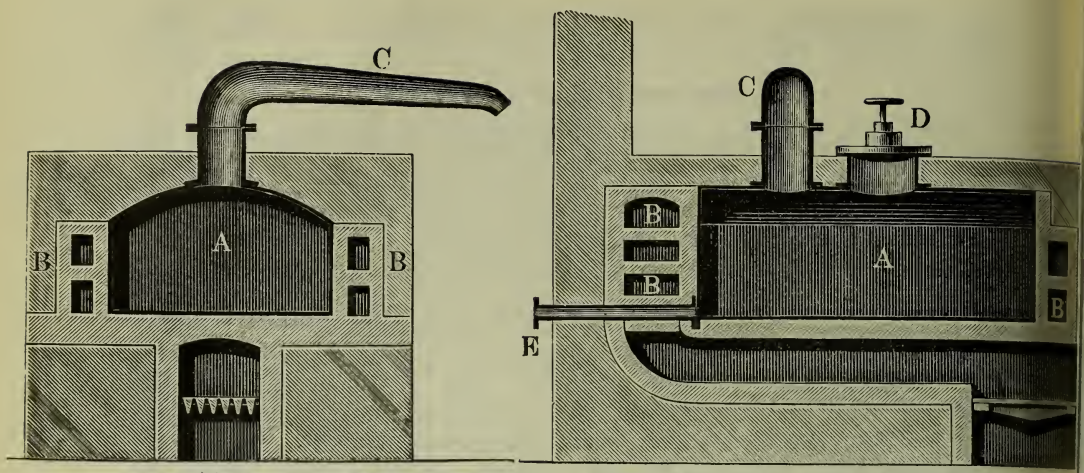


Fig. 10. Liegende Teerblase. Links: Querschnitt, rechts Längsschnitt. *A* Destillationskessel, *B* Feuerzüge, *C* Ableitungsrohr für die Destillate, *D* Mannloch, *E* Rohr zum Ablassen der Rückstände.

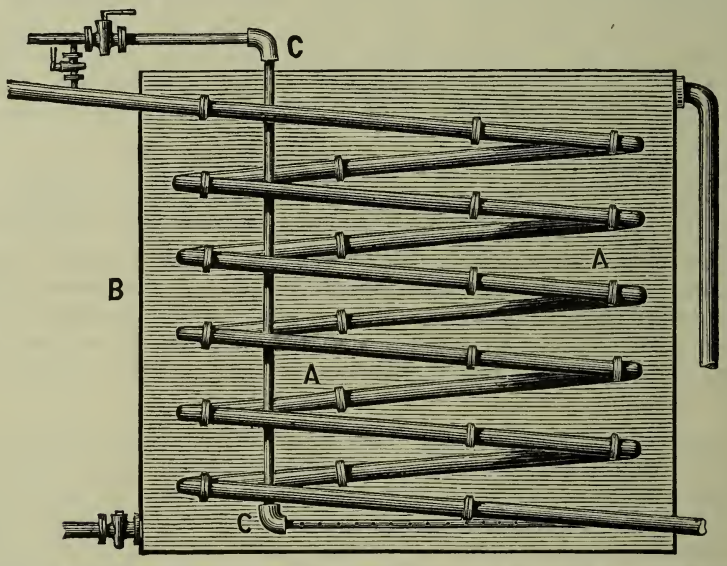


Fig. 11. Kühlvorrichtung zur Teerdestillation. *A* Rohrsystem. *B* Blechkasten mit Wasser gefüllt. *C* Dampfrohr.

welche bei jeder neuen Fraktion gewechselt werden, müssen ganz besonders dicht hergestellt sein, um große Verluste durch Undichtheiten zu vermeiden, aber auch, um eine Verunreinigung des Bodens, benachbarter Brunnen oder Wasserläufe zu verhüten.

Das Destillat fängt man in 3—5 Fraktionen auf, doch ist die Grenze zwischen den einzelnen Fraktionen keine ganz scharfe. Das wichtigste Kennzeichen für die Beendigung einer Fraktion und für das Wechseln der Vorlagen bildet die Temperatur. Für gewöhnlich macht man folgende 5 Fraktionen:

1) Vorlauf bis 105 oder 110°,
2) Leichtöl bis 170° (nach anderen bis 210°),

3) Mittelöl (Karbolöl) bis 230 oder 240°,
4) Schweröl (grünes Oel) bis 270°,
5) Anthracenöl über 270°.

1) Die erste Vorlage, der Vorlauf, enthält dasjenige, was zugleich mit dem Wasser hinüberkommt, also Ammoniakwasser und Teeröle, letztere auf ersterem schwimmend, und beide leicht voneinander zu scheiden. Meist ist der Vorlauf vereint mit

2) den Leichtölen. Diese haben ein spezifisches Gewicht von 0,8 bis 0,95 und werden zunächst nochmals destilliert, dann in gußeisernen oder verbleiten Holzkästen mit 5proz. Schwefelsäure längere Zeit kalt digeriert; zweckmäßig wird vorher mit Natronlauge digeriert, welche die Karbolsäure aufnimmt. Die gereinigten Leichtöle werden durch fraktionierte Destillation weiter zerlegt in: Vorlauf, Rohbenzol (Siedepunkt 70—140°), Auflösungsnaphta (Siedepunkt 140—170°) und den Rest. Das Rohbenzol wird dann zumeist erst in den Farbenfabriken in seine wesentlichsten Bestandteile Benzol, Toluol und Xylol zerlegt. Von diesen ist das wichtigste das Benzol, von welchem das ganze ungeheure Heer der „aromatischen Verbindungen“ sich ableitet. Die Auflösungsnaphta oder Benzin, eventuell die gesamten Leichtöle finden in der Industrie eine ausgedehnte Verwendung als Fleckwasser in den chemischen Wäschereien, zur Bereitung von Firnissen, zum Lösen von Kautschuk, zum Karburieren von Gas und anderem. Von dem den gleichen Zwecken dienenden Petroleumbenzin unterscheidet sich dieses durch seinen Geruch, sein Auflösungsvermögen für Steinkohlenpech und Karbolsäure und durch sein Verhalten gegen starke Salpetersäure, welche Steinkohlenbenzin löst und nitriert, Petroleumbenzin dagegen nicht.

3) Mittel- oder Karbolöle, mit einem Siedepunkt von 170 bis 230° oder auch von 230—240° und einem spez. Gewicht von etwa 0,9, dienen zur Gewinnung der wichtigen Karbolsäure und des Naphtalins. Letzteres scheidet sich zum großen Teil schon beim Erkalten aus und wird dann durch Filtrieren, Ausschleudern oder Pressen als Rohnaphtalin abgeschieden, gereinigt, destilliert oder sublimiert und kommt dann in Stücken, Stangen oder auch losen Blättchen in den Handel. Fig. 12[1] stellt den Apparat (S. 826) dar, in welchem in kleinem Maßstabe die Sublimation des Naphtalins erfolgt. Sie zeigt über der Feuerung den Schmelzkessel, auf welchen eine an Ketten aufgehängte Tonne paßt, in deren oberen Deckel sich ein kleines Loch zum Entweichen der Luft befindet. Das Naphtalin sublimiert in die Tonne hinein, setzt sich in Krusten an den Wänden fest und wird nach Beendigung der Operation und nachdem die Tonne seitwärts herausgerückt worden ist, herausgeschlagen. Das Naphtalin dient gleichfalls zur Herstellung von Farben, ferner zur Karburierung des Leuchtgases (S. 799) und als leichtes Desinfektionsmittel, zur Vertreibung von Ungeziefer in Wohnungen und Lagerstätten für Tierhäute.

Zur Gewinnung der Karbolsäure[13] wird nach der Entfernung des Naphtalins das Uebrigbleibende mit verdünnter Natronlauge behandelt, welche jene und deren Homologe löst; aus dieser alkalischen Lösung wird durch Schwefelsäure oder Kohlensäure die Rohkarbolsäure ausgefällt und aus dieser alsdann, meist in besonderen Fabriken, die reine Karbolsäure hergestellt. Man destilliert in schmiedeeisernen oder kupfernen Blasen mit Kolonnenapparaten und Kühlschlangen von Zink, läßt das Destillat krystallisieren, und gießt die flüssig bleibenden Kresole ab. Diese kann man auch vorher schon trennen durch fraktio-

nierte Fällung der alkalischen Karbolsäurelösung mit unzureichenden Mengen Säure. Reine Karbolsäure schmilzt bei 42 °. Das flüssig bleibende kommt als 100 proz. flüssige Karbolsäure in den Handel. Deutsche Teere liefern etwa 5—6 Proz. Phenole, reine Karbolsäure wohl nur etwa 2 Proz.

Reine Karbolsäure dient gleichfalls, wenn auch in bescheidenem Maße, zur Herstellung von Farbstoffen; ihre Hauptverwendung aber gründet sich auf deren starke antiseptische Eigenschaften; sie ist eines der wertvollsten Antiseptica, die wir kennen, und findet in der Wundbehand-

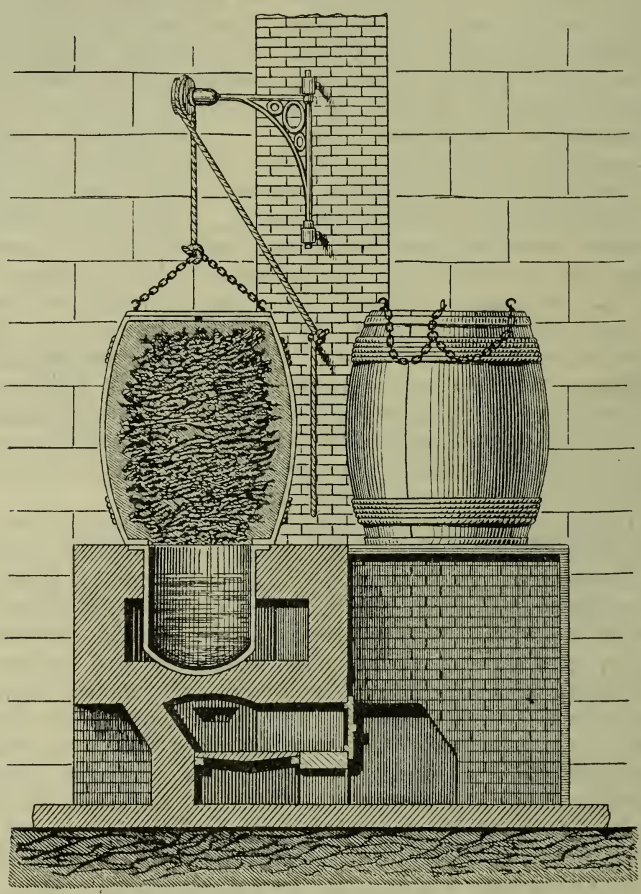


Fig. 12. Apparat zur Sublimation des Naphtalins.

lung zum Reinigen der Wunden selbst wie der Hände und der Instrumente des Operateurs Anwendung. Leider hat dieser Verwendung der unangenehme Geruch und die Giftigkeit der Karbolsäure Schranken gesetzt. Um so ausgedehnter ist die Verwendung der rohen Karbolsäure allein oder in Mischung mit Kalk, Chlorkalk, Säuren zur Desinfektion bewohnter Räume, von Latrinen und Viehställen, zur Konservierung von Tierhäuten, Imprägnierung von Holz etc. Aehnlichen Zwecken dient das Sapokarbol oder die Karbolseife, ferner das Kreolin, welches aus höher siedenden namentlich kresol-haltenden Teerölen dar-

gestellt wird, endlich die Salicylsäure, die aus Phenol erzeugt wird, und in kleinen Mengen durchaus ungiftig und für den menschlichen Organismus unschädlich ist.

4) Die Schweröle sieden bei 240—270°, sind flüssig, enthalten Kresole und Homologe, Naphtalin und viel flüssige Paraffine. Sie finden sich, da sie auch die Rückstände der früheren oder späteren Fraktionen nach Verarbeitung dieser auf Phenol, Naphtalin und Anthracen zugeführt erhalten, in den Fabriken in großen Mengen und werden in großen Cylindern angesammelt. Das Schweröl ist hellgrün, fluoresziert, hat ekelhaften Geruch und ein spez. Gewicht von 1,07. Es wird selten weiterverarbeitet, vielmehr zumeist als solches verwendet, und zwar zum Imprägnieren und Konservieren von Holz, zum Weichmachen des harten Pechs, zur Herstellung von Teerfirnis, präpariertem Teer, zu Schmierölen, zum Verbrennen für Heizungszwecke und zur Rußfabrikation, zur Beleuchtung auf Hafendämmen, bei Eisenbahnarbeiten, zum Karburieren von Leuchtgas (S. 799) und in geringem Maße als antiseptisches Mittel.

5) Das Anthracenöl siedet über 270°, ist von etwas dünnerer Konsistenz als Butter, mit eingemengten größeren Krystallkörnern und Schuppen von grünlichgelber Farbe und enthält Anthracen vermischt mit anderen festen Kohlenwasserstoffen, wie Phenanthren, Chrysen und Paraffinen. Durch Abkühlen und Pressen trennt man die flüssigen Oele und das Rohanthracen, behandelt letzteres dann in eisernen Kesseln mit Auflösungsnaphta von 140—170° Siedepunkt oder mit Pyridinbasen, welche die Beimengungen lösen und ein 50proz. Rohanthracen resultieren lassen. Dieses Rohanthracen wird in die Farbenfabriken abgeliefert, welche es zur Herstellung der Alizarinfarbstoffe (S. 849) weiterverarbeiten. Das Rohanthracen ist eine braungrüne, zerreibliche Masse.

6) Der Rückstand der Teerdestillation ist das Pech, das je nach dem Gehalt an Schwerölen weiches odes hartes ist Das Pech wird durch den Ablaßhahn aus der Blase entfernt oder vermittelst Dampfdruckes durch ein Steigrohr aus derselben herausgedrückt und gelangt sodann in die Pechkammer und aus dieser in die Pechgruben. Das Pech ist je nach der Art der Destillation von verschiedener Konsistenz; wird nur das Leichtöl abdestilliert, so erhält man Asphalt (etwa 80 Proz. vom Gewichte des Teers), destilliert man noch etwa 10 Proz. mehr ab, so bekommt man schon weiches Pech, dann mittelhartes und schließlich hartes Pech.

Den Asphalt verwendet man da, wo es sich um Abhaltung von Bodenfeuchtigkeit, Schutz von im Boden versenkten Eisenröhren oder Reservoiren handelt, in Mischung mit Sand, Asche oder Kalk zu Straßenpflaster, als Kitt zur Verbindung von Pflastersteinen und zur Fabrikation von Asphaltröhren.

Das Pech dient zur Fabrikation von Briquettes (Kohlenziegel), eine Industrie, die besonders in Belgien und Frankreich hoch entwickelt ist; ferner zu Firnissen und Lacken für Eisen und Holz, Leder und Pappe in Mischung mit Schweröl oder Leichtöl oder selbst mit Naphta; alle drei Sorten haften sehr fest am Eisen und erlangen nach dem Trocknen einen ziemlichen Grad von Härte, Glanz und Glätte. Auch wird Pech zuweilen bis auf Pechkoks weiterdestilliert, der als Brennmaterial dient. Liegt eine weitere Verwendung für das Pech nicht vor, so kann man es gleichfalls zu Ruß verbrennen.

Außer diesen hier aufgeführten Bestandteilen des Teers und Fraktionen enthält der Teer aber auch noch Bestandteile,

welche schon bei 30—80° sieden und übergehen, so Schwefelkohlenstoff, Nitrile und Isonitrile, Aldehyde und Ketone, Aethylalkohol und andere leicht flüchtige Körper, die mehr chemisches als technisches Interesse beanspruchen [11].

6. Gefahren und Gesundheitsschädigungen bei der Teerdestillation und deren Verhütung.

Die Destillation des Teers ist, selbst wenn die gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, welche für alle mit Feuer und explodierbaren Gasen arbeitenden Betriebe in gleicher Weise gelten, nicht ungefährlich. Vergl. die Unfallverhütungsvorschriften auf S. 758.

Die bei der Entwässerung des Teers sich bildenden Gase und Dämpfe: Schwefelammonium, Schwefelcyanwasserstoff, Pyrolbasen, Kreosot und Karbolsäure müssen unter den notwendigen Kautelen durch eine Feuerung vernichtet oder in besonderen Apparaten (S. 824) kondensiert werden.

Bei Anwendung schmiedeeiserner Destillierblasen ist darauf zu achten, daß der Boden derselben nicht durch die Stichflamme durchbrenne. Dies wird durch Schutzgewölbe verhindert.

Für die als Kühlvorrichtung dienenden, im Zickzack verlaufenden gußeisernen Röhren ist es zweckmäßig, daß deren Köpfe abnehmbar sind, um die Reinigung derselben ausgiebig vornehmen zu können. Es sollte ferner mit Rücksicht auf Feuersgefahr ein Gassammelkasten angebracht werden. Da, wo das Kühlrohr aus dem Bottich herauskommt, ist ein Sicherheitsohr aufzusetzen, durch welches die permanenten, unkondensierten, belästigenden und gefährlichen Gase über Dach ins Freie entweichen können.

Die Vorlagen oder Aufbewahrungskästen für die verschiedenen Fraktionen müssen aus den S. 824 angegebenen Gründen dicht hergestellt sein. Am besten wird der Boden dieser Gefäße aus einem Stücke hergestellt. Daß man Schutz gegen Verrosten treffen muß, ist selbstverständlich.

In der letzten Periode der Destillation hat man besonders darauf zu achten, daß kein Verstopfen der Röhren durch die letzten übergehenden und leicht erstarrenden Destillationsprodukte stattfinde. Es müssen deshalb der Kühlbottich und die Leitungsrohre warm gehalten werden oder aber das Verstopfen der letzteren durch Anwendung von Dampf oder des Vakuums verhütet werden.

Auch das Ablassen des Pechs geschehe mit größter Vorsicht, jedenfalls nicht unmittelbar nach Schluß der Destillation und der Feuerung, da durch die große Hitze in der Blase und dem umgebenden Mauerwerk die Gefahr einer Entzündung zu groß wäre. Die beim Ablassen des Pechs sich entwickelnden schweren gelben Dämpfe, welche namentlich die Conjunctiva des Auges stark reizen und weit und breit Belästigungen hervorbringen, außerdem auch leicht entzündlich sind, müssen unschädlich abgeleitet werden.

Besitzt der Teer einen hohen Gehalt an „freiem Kohlenstoff“, so setzt sich ein Teil dieses Kohlenstoffs nach der Destillation aus dem Pech sofort beim Erkalten auf dem Boden der Blase nieder, bleibt nach dem Ablassen des Pechs in der Blase zurück und löst

sich in frischem Teer nicht wieder auf. Bei erneutem Erhitzen der Blase brennt dieser Kohlenstoff, welcher eine feste Kruste bildet, an und übt denselben schädlichen Einfluß auf die Blase aus, wie der Kesselstein auf die vom Feuer getroffenen Wandflächen der Dampfkessel. Es ist deshalb bei stark kohlenstoffhaltigem Teer ein viel häufigeres Klopfen der Kessel erforderlich als bei normalem; auch wächst die Gefahr des Verstopfens der Ablaßhähne mit dem Gehalte des Teeres an freiem Kohlenstoffe[10].

Daß bei der letzten Destillationsphase des Steinkohlenteers in den dabei sich entwickelnden Gasen auch Kohlenoxyd vorkommt, beweist der in der Litteratur wohl einzig dastehende, von Greiff[12] mitgeteilte Fall, in welchem ein mit dem Ausräumen einer senkrecht eingemauerten Retorte 14 Tage nach der letzten Destillation von Pech beschäftigter Arbeiter einer Kohlenoxydvergiftung erlegen war. Wie das Kohlenoxyd in den Koksmassen sich bildete, ist nicht mit Sicherheit bekannt; jedenfalls zeigt der mitgeteilte „Fall", daß die natürliche Ventilation in den geöffneten stehenden Retorten nicht ausreicht, um Unglücksfälle durch in Koks zurückgebliebene Gase zu verhüten, daß es vielmehr nötig ist entweder eine künstliche Ventilation durch Pulsion und Saugen während der Entleerung der Retorte anzuwenden oder aber daß man, wenn thunlich, zu einem Betriebe mittelst horizontaler Retorten, in welche der Arbeiter nicht hineinzusteigen braucht, übergeht.

Bei der Verarbeitung des harten Pechs, besonders beim Loshauen desselben in den Gruben, bildet sich Staub, welcher eine stark reizende und entzündende Wirkung auf die Augen ausübt. Es ist aus diesem Grunde den damit beschäftigten Arbeitern zu empfehlen, während des Aufhauens sich die Augen mit Flor zu umbinden oder durch Schutzbrillen zu schützen.

Die Abfallwässer, deren es in den Teerraffinerien ja auch genügend giebt, dürfen nicht frei abfließen, sondern müssen zuvor mit Kalk versetzt und gereinigt werden.

Aus alledem wird ersichtlich, daß die Möglichkeit zu Belästigungen der Anwohner durch Teerfabriken gegeben ist; es ist deshalb darauf zu sehen, daß die Anlage derselben nur bei genügend isolierter Lage gestattet werde.

1) **Lunge**, *Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks* (1888).
2) **Grandhomme**, *Die Fabriken der Aktiengesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst a/M. in sanitärer und sozialer Beziehung* (1883) 3.
3) **Hirt**, *Die Krankheiten der Arbeiter* (1871) 187.
4) **Morrow**, *Drug eruptions* (1887) 161.
5) **Lewin**, *Die Nebenwirkungen der Arzeneimittel* (1893) 751.
6) **Th. Oppler**, *Chemische, Glas- und keramische Industrie* (1889) 63.
7) *Mitteilungen der Fabrikinspektoren* (1888) 226.
8) **Jacubasch**, *Charité-Annalen* (1881) 6. *Bd.* 514.
9) **Kirchheim**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1872) *No.* 19, 224.
10) **Köhler**, *Ueber den sog. „freien Kohlenstoff" im Steinkohlenteer, Dingler* 270. *Bd.* 233—240.
11) **Biehringer**, *Beiträge zur Kenntnis der leichtest flüchtigen Anteile des Steinkohlenteers, Dingler* (1890) 276. *Bd.* 78 *u.* 184.
12) **Greiff**, *Ueber Kohlenoxydgasvergiftung bei Teerdestillation, V. f. ger. Med.* (1890) 52. *Bd.* 359.
13) **Koehler**, *Karbolsäure und Karbolsäurepräparate*, (1891.)
14) **Hoffmann**, *Die Krankheiten der Arbeiter in Teer- und Paraffinfabriken, in medizinisch-polizeilicher Hinsicht, V. f. gr. Med.* (1893) 5. *u.* 6. *Bd.* 142—144.

15) **Grotowsky**, *Der derzeitige Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in preufs. Staaten* (1876) 401.
16) **Th. Oppler**, *Chemische, Glas- und Keramische Industrie* (1889) 65.
17) **Eulenberg**, *Gewerbehyg.* 323 (1876).

C. Die Industrie der Teerfarben [1].

Die Darstellung einer unendlich großen Anzahl der schönsten und besten Farben aus dem Steinkohlenteer hat diesem früher fast wertlosen und hauptsächlich nur zu konservierenden Anstrichen benutzten Abfallstoff zu hoher Bedeutung und großem Werte verholfen. Seine Bestandteile, die man vordem kaum beachtet hat, sind jetzt die Grundlage einer mächtigen, immer mehr emporstrebenden, blühenden Industrie geworden, welche vielen Tausenden von Menschen Arbeit und Verdienst gewährt und ihren Erzeugnissen im Werte von vielen hundert Millionen in allen Ländern der Welt Absatzgebiete geschaffen hat.

Der Teer wird aus den Leuchtgasfabriken, Kokereien und den sonstigen Gewinnungsplätzen in die chemischen Fabriken geliefert und von diesen in die Rohstoffe, Zwischenprodukte und Farbstoffe verwandelt.

Die große hygienische und technische Bedeutung der Rohstoffe mag eine eingehendere Besprechung auch dieser rechtfertigen.

I. Die Rohstoffe.

Bei der fraktionierten Destillation des Steinkohlenteers gehen bis zu 180° das Benzol C_6H_6, das Toluol $C_6H_5(CH_3)$, die Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$ und die Cumole $C_6H_3(CH_3)_3$ über. Zwischen 180° und 250° destilliert das Naphtalin $C_{10}H_8$, und in den letzten Anteilen der Destillation findet sich das Anthracen $C_{14}H_{10}$, dessen Siedepunkt bei 360° liegt, ferner dessen Isomeres, das Phenanthren, und ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18}H_{12}$, das Chrysen. Von den übrigen Bestandteilen des Teers sind das Phenol C_6H_5OH, die Kresole $C_6H_4(OH)CH_3$, das Pyridin C_5H_5N, das Chinolin C_9H_7N und das Chinaldin (Methylchinolin) $C_{10}H_9N$ zu erwähnen.

1. Benzol C_6H_6.

Bei der Destillation des Rohbenzols werden durch sorgfältiges Fraktionieren in Savalle'schen Apparaten reines Benzol, Toluol und ein Gemisch der 3 Xylole hergestellt. Das Benzol siedet bei 80,5°, das Toluol bei 111° und die Xylole bei etwa 135—140° [2,3].

Ueber die physiologischen und toxischen Eigenschaften des Benzols vgl. das Kap.: Kautschukindustrie (S. 884).

2. Naphtalin $C_{10}H_8$.

Dieses findet sich im Steinkohlenteer in großer Menge, zu etwa 3—4 Proz., und geht bei Destillation desselben zwischen 180 und 220° über. Aus dem Destillate wird es durch Auskrystallisieren, Pressen

und wiederholtes Reinigen in farblosen monoklinen Blättchen von 79° Schmelzpunkt und 217° Siedepunkt gewonnen. Es hat einen scharf aromatischen, kampferähnlichen Geschmack und Geruch, ist unlöslich in Wasser, in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich; ist leicht entzündbar und brennt mit rußender Flamme.

Ueber die bei Tieren nach Darreichung an Naphtalin beobachteten Erscheinungen vergl. [4,5,6,7,8,9].

Das Naphtalin ist vielfach therapeutisch empfohlen worden; es gilt auch als vortreffliches Mittel zur Konservierung von Holz, um dasselbe gegen Fäulnis oder gegen äußere Einflüsse der Atmosphäre zu schützen.

Wichtiger als seine technische Verwendung in der Farbenindustrie ist (s. S. 842) seine desinfizierende Wirkung, wegen deren es in der Landwirtschaft, in der Industrie und im Hauswesen zur Vernichtung niederer Tiere, Insekten, Reblaus, Milben u. a. gebraucht wird.

Bei der arzneilichen inneren Anwendung beobachtet man nur selten unangenehme Nebenwirkungen [9,10,11,12,13,14,15,16].

In sanitärer und hygienischer Beziehung viel mehr zu beanstanden ist die Rektifikation des Naphtalins. Diese geschieht durch Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure und nachfolgende Destillation. Sie bildet einen besonderen Industriezweig und ist dann konzessionspflichtig. Es ist dabei ganz besonders darauf zu achten, daß das Rohprodukt nicht in dem Destillationsraume gelagert werde, und daß für die Kondensation der Dämpfe die notwendigen Einrichtungen getroffen seien. Noch gefährlicher ist die Methode, das Naphtalin in siedendem Benzol aufzulösen und zu reinigen, da die dabei sich entwickelnden Dämpfe eine hohe Feuersgefahr mit sich bringen.

3. Karbolsäure $C_6H_5(OH)$.

Die chemischen Eigenschaften der Karbolsäure, die Methode ihrer fabrikmäßigen Herstellung, sowie ihre technische und medizinische Anwendung wurden bereits S. 825 besprochen. Die toxische Wirkung der Karbolsäure ist eine sehr gut gekannte, da seit der Einführung derselben in die Wundbehandlung im Jahre 1863 eine sehr große Anzahl von Vergiftungen, teils durch zu starke Resorption von der Wundfläche aus, teils durch Verwechselung, innerliche Darreichung und Verwendung in der geburtshilflichen Praxis beobachtet und genau studiert wurden [18].

Karbolsäure coaguliert und zerstört das Eiweiß, wirkt dadurch lokal stark ätzend; sie wirkt außerdem auch auf Gehirn und Rückenmark lähmend; denn nur so erklären sich die Fälle, in welchen die Karbolsäure bei äußerer Anwendung giftig und tödlich wirkte, ohne daß es zu Veränderungen in den inneren Organen gekommen wäre [19]. Sie zerstört die roten Blutkörperchen, bewirkt Hyperämie und Blutextravasation in den Geweben, trübe Schwellung und fettige Degeneration der inneren Organe, Desquamation des Epithels der Harnkanälchen; im Rückenmarke beobachtet man getrübte und kernig degenerierte Ganglienzellen in der grauen Substanz und kapillare Blutungen in den Vorderhörnern [20].

Bei äußerer Anwendung in Lösungen von weniger als 3 Proz. kommt es zu Runzelung der Haut, bei stärkerer Konzentration wird die Haut

pergamentartig, Brennen und Schweißsekretion tritt auf und schließlich kommt es zu Nekrose und Gangrän[22,23]. Diese entsteht durch Stase und Thrombose in den Blutgefäßen[19,21]. Auf den Schleimhäuten verursacht sie Brennen und in konzentrierter Form gleichfalls Schorfbildung.

Innerlich genommen bewirkt die Karbolsäure in verdünnten Lösungen Uebelkeit, Brennen, Erbrechen, Schwindel, Ohrensausen und Ohnmacht, in größeren Dosen Bewußtlosigkeit, komatösen Zustand mit stertorösem Atmen, kühle, livide Haut, Pulsbeschleunigung, klonisch-tonische Krämpfe[24]. Dieselben Erscheinungen beobachtete man nach Inhalation[24], subkutaner Injektion, Injektionen in die Körperhöhlen und vaginaler, rektaler[45,46] und intra-uteriner Anwendung. Sehr zahlreich sind die in der geburtshilflichen Praxis beobachteten Fälle von Karbolvergiftung. In einem Falle[25] zeigte auch das $^7/_4$ Stunden nach der Vergiftung zur Welt gekommene Kind ausgesprochene Symptome der Karbolvergiftung. Auch durch Anwendung von Karbolwatte wurden bei einem kleinen Kinde Vergiftungserscheinungen beobachtet[26]. Ob das Auftreten von transitorischer Amaurose[27] nach Injektion von Karbolsäure in die Pleura auf diese zurückzuführen ist, bleibt dahingestellt. Von seiten der Nieren und Blase beobachtet man zuweilen Hämoglobinurie[29,32] und Blasenlähmung[30]. Stirbt der Mensch nicht in den ersten Minuten, so kann der Kollaps vorübergehen und nach heftigen Delirien und Aufregungszuständen wieder genesen[18,28]. Die Ausscheidung des Giftes durch die Nieren erfolgt sehr schnell nach der Aufnahme[31]. Der Harn zeigt eine olivengrüne bis grünschwarze Farbe.

Die Karbolsäure wird als Phenolätherschwefelsäure oder nach erfolgter Oxydation als Hydrochinonätherschwefelsäure ausgeschieden[12].

Bei tödlichen Vergiftungen mit Karbolsäure findet man meist, aber nicht immer, Verätzung der Speiseröhre, des Magens und des oberen Dünndarmschenkels; auch die angrenzenden Teile der Milz und Bauchspeicheldrüse sind bei größeren Karbolsäuremengen angeätzt[33]. Sehr häufig werden auch Schwellung[34] und Verätzung des Kehlkopfs, der Luftröhre und der Bronchien und als Fortsetzung dieses bronchitischen Prozesses Lungenentzündung beobachtet, die dann auch meist ihren bronchopneumonischen Charakter nicht verleugnet[35]. Bei den an Karbolsäurevergiftung Verstorbenen läßt sich auch an der Leiche noch die fäulnishemmende Wirkung der Karbolsäure dadurch erkennen, daß diese Leichen weniger fortgeschrittene Verwesung zeigen als andere gleich alte Leichen zu derselben Jahreszeit[36].

Bei länger fortgesetztem Karbolgebrauch kann es zum sogen. Karbolmarasmus oder zur chronischen Karbolsäurevergiftung kommen. Brechreiz, Kopfschmerzen, Insomnie, Schwindel, Schlingbeschwerden und Speichelfluß, Mattigkeit, Ernährungsstörungen, Hautausschläge und Nephritis kennzeichnen diese schließlich zum Tode führende Erkrankung[37].

Therapeutisch hat man bei der akuten Karbolsäurevergiftung für schnelle Entfernung der Karbolsäure unter gleichzeitiger Anwendung excitierender Mittel Sorge zu tragen. Als Antidot gilt der Zuckerkalk (30 Teile gelöschter Kalk, 150 Teile Wasser mit 50 Teilen Zucker werden verrieben, filtriert und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade verdampft)[11]. Ferner sind am Platze Darmausspülungen, Aderlaß, Trans-

fusion und die Darreichung von schwefelsauren Salzen (Natriumsulfat, Magnesiumsulfat)[18], gegen den Kollaps Aetherinjektionen und künstliche Atmung.

Beim chronischen Karbolismus ist für Fernhalten des schädlichen Agens Sorge zu tragen, im übrigen symptomatisch zu verfahren.

In prophylaktischer Beziehung wird die neueste deutsche Verordnung, wonach externe giftige Stoffe nur in sechseckigen Gläsern abgegeben werden dürfen, sicher von großem Nutzen sein.

4. Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Die Farbenfabriken erhalten aus den Teerdestillationen in der Regel ein 50-proz. Rohanthracen. Aus diesem gewinnt man durch Umkrystallisieren aus Naphta und Sublimation das reine Anthracen[4], welches weiße, bläulich fluorescierende, rhombische Tafeln oder Blättchen darstellt. Es schmilzt bei 213° und siedet bei 360°, ist in Alkohol und Aether schwer, in siedendem Benzol sehr leicht löslich; das beste Lösungsmittel ist kochendes Anilin, Eisessig oder Steinkohlennaphta.

Die Dämpfe des Anthracens riechen unangenehm und wirken wie die des Naphtalins reizend auf die Respirationswege ein[5], ebenso auf die Augen und Haut. Ursache hiervon ist der Gehalt des unreinen Anthracens an Acridin $C_{13}H_9N$, einer organischen Base[4]. Charakteristisch für das Anthracen ist, daß das durch dasselbe hervorgerufene Jucken und Brennen wesentlich vermehrt wird, sobald man die affizierten Teile mit Wasser wäscht. An zarten Hautpartien, z. B. an der Umgebung der Augen, hält dann das zu einem brennenden Schmerze gesteigerte Jucken mehrere Tage an[4].

Im übrigen ist in toxischer Beziehung das Anthracen völlig harmlos.

Bei seiner fabrikmäßigen Gewinnung sind es nur die Dämpfe der Petroleumessenz oder des Benzols, welche wegen der Feuersgefahr wie auch wegen der schädlichen Einwirkung auf die Arbeiter Aufmerksamkeit erheischen. Es ist auch hier für eine vollständige Kondensation der Dämpfe Sorge zu tragen. Das reine Anthracen ruft bei den damit beschäftigten Arbeitern keinerlei Gesundheitsstörungen hervor. Grandhomme[4] betont besonders, daß unter sämtlichen Erkrankungen, welche von 1874—1892 in der Alizarinfabrik in Höchst beobachtet wurden, nicht eine einzige war, welche im Zusammenhang mit der Einwirkung von Anthracen gestanden hätte.

5. Das Pyridin C_5H_5N und Chinolin C_9H_7N.

Ueberall dort, wo stickstoffhaltige, organische Substanzen der trockenen Destillation unterworfen werden, entstehen auch Pyridinbasen. Pyridin und Chinolin nebst ihren Homologen finden sich daher auch, und zwar in geringer Menge, im Steinkohlenteer: das erstere in den bei 120° übergehenden Anteilen, das letztere in den bei 200 bis 250° siedenden Oelen. Pyridin siedet bei 115—116°, ist aber auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Die Chinolinderivate haben in der Färbetechnik wie auch zur Herstellung einer Reihe von Antipyretica Bedeutung erlangt. Das Pyridin und seine Basen finden medizinisch nur geringe Anwendung; auch in der Industrie war es ganz ohne Bedeutung, bis durch das

Gesetz vom 1. Okt. 1887 in Deutschland die Pyridinbasen als Denaturierungsmittel für Spiritus bestimmt wurden.

Das flüchtige Pyridin bewirkt in konzentriertem Zustand auf der Schleimhaut brennenden Schmerz. Innerlich ist es bei Tieren [43] und Menschen in Gaben von 1,0—2,0 ohne jeden Effekt; inhaliert soll es Schlaftsucht und selbst schwerere nervöse Störungen hervorrufen können [12]. Auf Bakterien scheint es nach Penzoldt [12] einen entwickelungshemmenden Einfluß zu haben. In größeren Dosen wirkt es lähmend auf das Herz und verändert die roten Blutkörperchen [38]. Es wurde in Form von Inhalationen gegen Asthma, sowie fötide Bronchialaffektionen und in Form von Pinselungen gegen Diphtherie empfohlen. An Nebenwirkungen fand man lästiges Druckgefühl im Magen und der Brust, Uebelkeit und Erbrechen, auch Durchfall, Kopfschmerzen, andauernden Schwindel, Müdigkeit nach der Resorption und vereinzelt Zittern der Glieder, sowie lähmungsartige Schwäche [11].

Seither sind eine Reihe von mehr weniger schweren Vergiftungen mit solch „denaturiertem Spiritus" bei innerem Gebrauch oder äußerer Anwendung beobachtet und beschrieben worden.

Bekanntlich ist der für gewerbliche Zwecke bestimmte Spiritus von jeder Steuer frei. Um diesen vom Trinkbranntwein zu unterscheiden, wird er denaturiert, d. h. mit Stoffen versetzt, welche ihn zum Genuß ungeeignet machen, und deren Abscheidung schwierig ist [2]. Für Deutschland besteht das Denaturierungsmittel für den in den allgemeinen Verkehr frei eintretenden Spiritus aus 2 Vol. rohem, acetonreichem Methylalkohol und $^1/_2$ Vol. Pyridinbasen, beide von bestimmter Beschaffenheit, auf 100 Vol. Spiritus. Einige Industrien können statt dessen bestimmte andere Denaturierungsmittel wählen, z. B. die Lackindustrie $^1/_2$ Proz. Terpentinöl, die Kollodiumindustrie 10 Proz. Aether etc.

Die Industriezweige, in denen denaturierter Spiritus zur Verwendung kommt, sind zahlreiche. Drechsler, Polierer, Tischler, Vergolder, Hutmacher, Färber, Bleistiftarbeiter etc. sind fast beständig mit demselben in Berührung oder den Dämpfen desselben ausgesetzt. Vielfach wird von solchen Arbeitern über beständige Heiserkeit, Kratzen im Halse, Neigung zu Erbrechen, Kopfweh, Zittern, Ohrensausen, Atembeengung und selbst über krampfartige Zuckungen geklagt [39].

Da die Dämpfe des Methylalkohols bei Mäusen eine starke Schleimhautreizung, Gefäßerweiterung, starke Herabsetzung des Blutdruckes und erheblichen Eiweißverlust bewirken, so ist ein Spiritus, welcher Holzgeist enthält, gesundheitsschädlich. Die krankhaften Erscheinungen und Vergiftungsfälle beim Gebrauch des denaturierten Spiritus dürfen also nicht allein auf Rechnung der Pyridinbasen gesetzt werden [40].

Daß Holzgeist giftig ist, beweist auch der von Goltdammer [41] beschriebene Fall.

Ein 26jähriger kräftiger Arbeiter hatte sich aus Versehen der Einatmung der Dämpfe von Holzgeist ausgesetzt, und erkrankte an einer fieberhaften Bronchitis, welcher er nach 4 Tagen bereits erlag. Die Obduktion ergab starke Rötung des ganzen Pharynx, Verlust des Epithels daselbst, Schwellung der Tonsillen, Rötung der Larynx-Schleimhaut mit

Erosionen an den Stimmbändern, Rötung und Erosionen der Schleimhaut der Bronchien bis in die feinsten Verzweigungen; in diesen befand sich dünne eiterige Flüssigkeit.

Besonders auffallende und eigentümliche Veränderungen der Hände beobachtet man bei Möbelpolierern[42]; diese haben dunkelbraun gefärbte Fingernägel, Ekzem an den Interdigitalfalten und Handrücken, manchmal auch an den Vorderarmen. Das Ekzem zeigt die verschiedensten Stadien und verschiedene Intensität, von einzelnen kleinen schuppenden und leicht juckenden Plaques bis zu ausgedehnten, oft schweren Erkrankungen. Dabei bestehen zumeist leichte Bronchitis und Augenbeschwerden.

Dieses Ekzem wird seit der Einführung des denaturierten Spiritus häufiger beobachtet. Wenn nun auch die Pyridinbasen vielleicht nicht als die einzige Ursache desselben betrachtet werden können, so sind sie doch jedenfalls nicht so harmlos, als man glaubte. Das Denaturierungsverfahren ist also noch sehr der Verbesserung bedürftig.

Die vielen Klagen der Arbeiter über den denaturierten Spiritus führten zu einer Petition an den Bundesrat, sowie zu einer allerdings erfolglosen Enquete unter den Aerzten des Berliner Gewerkskrankenvereins, und zu einer Petition an den Reichstag. Dies veranlaßte (unter dem 21. Februar 1894) das Kaiserliche Gesundheitsamt dieser Frage seine Aufmerksamkeit zuzuwenden und eine Enquete über die bei der Verwendung von denaturiertem Spiritus beobachteten Gesundheitsschädigungen zu veranstalten, deren Resultat abzuwarten bleibt.

Bei der Verwendung von denaturiertem Spiritus ist gute Ventilation Hauptsache und das einzige Mittel, Krankheiten zu verhüten. Lewy[39] verlangt insbesondere folgende Maßnahmen:

1) ausgiebigen Luftraum für jeden der bezeichneten Arbeiter.
2) Nichtzulassung schwächlicher, insbesondere skrofulöser, tuberkulöser, herzkranker Personen, Nichtzulassung von Frauen und Kindern zu einer Arbeit, bei welcher denaturierter Spiritus benutzt wird.
3) Verkürzung der Arbeitszeit bei allen Arbeitern, bei welchen denaturierter Spiritus zur Verwendung kommt,

Maßnahmen, welche um so schwerer durchführbar sind, als ein großer Teil von Polierarbeiten unter Benutzung des denaturierten Spiritus von „Heimarbeitern“ Frauen und Kindern in engen, schlecht ventilierten Wohnungen besorgt wird.

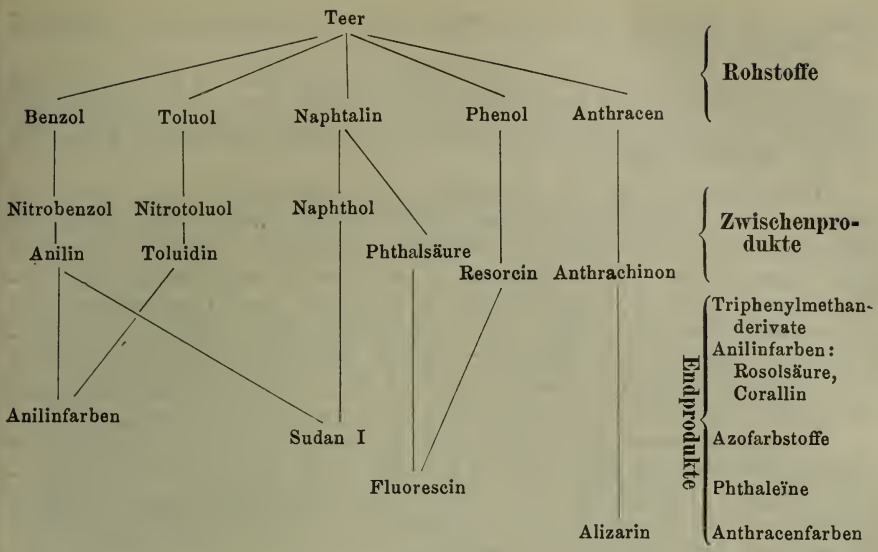
1) **P. Julius**, *Die künstlichen organischen Farbstoffe*, *Berlin* 1887.
2) **Ost**, *Lehrbuch der technischen Chemie* (1890).
3) **Schultz**, *Die Chemie des Steinkohlenteers*, 2 *Bde.* 2. *Aufl.*
4) **Grandhomme**, *Die Fabriken der A.-G. Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning*, (1893).
5) **Eulenberg**, *Handbuch der Gewerbehygiene*, *Berlin* 1876.
6) **Curatulo**, *Il Morgagni* (1889) 31. *Bd.* 105.
7) **Kolinski**, *Bulletin général de thérap.* (1889) 117. *Bd.* 329.
8) **Bouchard** *et* **Charrin**, *Compt. rend de la Soc. de biol.* (1886) 3. *Bd.* 614.
9) **Schwarz**, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* (1884) 50. *Bd.* 793.
10) **Lehmann**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1885) *No.* 8, 122.
11) **Lewin**, *Die Nebenwirkungen der Arzneimittel* (1883).
12) **Penzoldt**, *Klinische Arzneibehandlung* (1889).

13) **R. Cnopf**, *Diazoreaktion und Lungenphthise*, *Inaug.-Diss. Würzburg* 1887.
14) **Pauli**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1885) *No.* 10, 153.
15) **Rydigier**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1883) *No.* 16, 640.
16) **Fürbringer**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1882) *No.* 10, 145.
17) **Dingler** (1892) 283. *Bd.* 163.
18) *Ausführliche Litteraturangaben über Karbolsäurevergiftung finden sich in*: **Kobert**, *Lehrbuch der Intoxikationen*, *Stuttgart* 1893, *und* **Husemann**, *Behandlung der Vergiftungen durch aromatische Verbindungen in Penzoldt und Stintzing's Handbuch d. spez. Therapie*, *Jena* 1894.
19) **Maschka**, *Mitteilungen aus der gerichtsärztlichen Praxis*, *V. f. ger. Med.* (1886) 220.
20) **A. Gretschichin**, *Zur pathologischen Anatomie der Phenolvergiftung*, *Inaug.-Diss. Petersburg* 1890.
21) **A. Frankenburger**, *Ueber Karbolgangrän*, *Inaug.-Diss. Erlangen* 1891.
22) **Monod, Terrier** *etc.*, *Société de chirurg. de Paris*, *séances du* 8 *et* 15 *Mai* 1889.
23) **Secheyron**, *Annal. d'hyg. publ.* (1886) 2. *Bd.* 155.
24) **Schmitz**, *Vergiftung mit Krämpfen nach Einatmung von Karbolgas*, *Centralbl. f. klin. Med.* (1886) *No.* 15.
25) **Schleicher**, *Fall von Karbolvergiftung bei einer Gebärenden*, *Dtsch. med. Wochenschr.* (1891) 17. *Bd.* 9.
26) **J. Simon**, *Empoisonnement aigu par le coton phénique chez une petite fille de* 22 *mois*, *Revue des malad. de l'enfant* (1887) *Mars.*
27) **Nieden**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1892) *No.* 49, 748.
28) **A. Huber**, *Klinisch-toxikologische Mitteilungen*, *Zeitschr. f. klin. Med.* (1888) 14. *Bd.* 444.
29) **Krukenberg**, *Zeitschr. f. Geburtshilfe* (1891) 21. *Bd.* 167.
30) **Hoffmann**, *Gaz. des hôpitaux* (1884) 780.
31) **Lewin**, *Lehrbuch der Toxikologie* (1885) 218.
32) **Nieden**, *Hämoglobinurie bei einer akuten Karbolvergiftung*, *Berl. klin. Wochenschr.* (1881) 705.
33) **Krauss**, *Vergiftung mit Karbolsäure*, *Württemb. Korrespondenzbl.* (1893).
34) **Birch-Hirschfeld**, *Lehrbuch der patholog. Anatomie* (1887) 872.
35) **Langerhans**, *Ueber die Veränderungen der Luftwege und der Lungen infolge von Karbolvergiftung*, *Dtsch. med. Wochenschr.* (1893) 19. *Bd.* 269 *u.* 1256.
36) **Strassmann**, *Vierteljahrsschr. f. ger. Med.* 48. *Bd.* 374 (1888).
37) **Czerny**, *Beiträge zur Jodoformvergiftung nebst Bemerkungen über Karbolmarasmus*, *Wien. med. Wochenschr.* (1882) *No.* 6 *u.* 7.
38) **Heinz**, *Pyridin und Piperidin*, *Chinolin und Dekahydrochinolin*, *Virchow's Archiv* (1890) 122. *Bd.* 116.
39) **Lewy**, *Intern. med. chirurg. Rundschau* (1891) 13, *Uffelmann's Jahresbericht* (1891) 337.
40) **Miessner**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1891) *No.* 33.
41) **Goltdammer**, *Tödliche Bronchitis durch Einatmen der bei der Destillation von Holzgeist entwickelten Dämpfe*, *V. f. ger. Med.* (1878) 29. *Bd.* 162.
42) **Blaschko**, *Berufsdermatosen der Arbeiter*, *Dtsch. med. Wochenschr.* 16. *Bd.* 475.
43) **Buschka**, *Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate* (1889).
44) **His**, *Ueber die Stoffwechselprodukte des Pyridins*, *Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm.* 22. *Bd.* 253.
45) **Pürkhauer**, *Akute Karbolsäurevergiftung durch Resorption*, *Friedreich's Blätter f. ger. Med.* (1883) 34. *Bd.* 440.
46) **Kollmeier**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1869) 501.

II. Die Zwischenprodukte [1–8].

Aus den im Teer enthaltenen Rohprodukten, z. B. aus Benzol, Toluol, Naphtalin, Phenol und Anthracen entstehen durch geeignete Behandlung die Zwischenprodukte, wie Nitrobenzol, Anilin, Naphtole, Resorcin, Anthrachinon und andere. Die Zwischenprodukte führen ihren Namen, weil sie die Grundlage der Endprodukte, z. B. der Anilinfarben, der Azofarben, der Alizarinfarben etc. bilden.

Eine übersichtliche schematische Zusammenstellung des Verhältnisses von Rohprodukten, Zwischenprodukten und Endprodukten verdanken wir Weyl[5]:



Nitrobenzol. $C_6H_5(NO_2)$.

Darstellung. Es entsteht durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol[2]. Nach beendeter Einwirkung hat sich das Gemisch in zwei Teile geschichtet, oben das Nitrobenzol, unten die fast salpetersäurefreie Schwefelsäure. Letztere läßt man ab und verwendet sie weiter in Schwefelsäurefabriken. Das Nitrobenzol wird in hölzernen Bottichen mit Rührvorrichtungen mit Wasser gewaschen, dann der Einwirkung eines kräftigen Dampfstromes überlassen, welcher das noch ungebundene Benzol mit sich fortführt und sorgsam zu kondensieren ist[3]. Das zurückbleibende Oel wird durch Destillation aus eisernen Retorten gereinigt.

Eigenschaften. Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ ist eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche bittermandelähnlichen Geruch und Geschmack hat, bei —3° in Nadeln krystallisiert und zwischen 205—240° siedet.

Man unterscheidet leichtes Nitrobenzol, welches bei 205—210° siedet (Mirbanöl), schweres, das zwischen 210—220° siedet, und sehr schweres, welches bei 225—240° siedet und besonders zur Anilinfabrikation dient.

Die toxischen Eigenschaften des Nitrobenzols sind durch Tierexperimente und zahlreiche Vergiftungsfälle hinreichend studiert und gekannt. Ueber Tierversuche vergl. [9], [10].

Beim Menschen verursachen kleine Dosen allgemeines Unbehagen, Brennen in dem Munde, Kribbeln auf der Zunge, Uebelkeit und Schwindelgefühl. Die Lippen und das Gesicht zeigen cyanotische Verfärbung.

Bei sehr großen Dosen tritt der Tod ein, ohne daß es zu prägnanten Symptomen käme. Im übrigen aber verläuft die Intoxikation mit schweren Depressionserscheinungen, perversen Empfindungen, Koordinationsstörungen, taumelndem Gang, Reflexkrämpfen und Konvulsionen, Sehstörungen, Jaktation und Delirien. Die Respiration ist irregulär, keuchend. Herzaktion anfangs vermehrt, später vermindert. Cyanose der Haut[13], Geruch des Atems und des Erbrochenen nach

bitteren Mandeln [9]. Im Urin findet man das unveränderte Gift und eine Glykuronsäure [10].

Der Ausgang ist in etwa der Hälfte der Fälle ein tödlicher; die tödliche Dosis ist eine außerordentlich verschiedene. Im allgemeinen scheinen die Inhalationen des Nitrobenzols weniger gefährlicher zu sein als die Aufnahme per os.

Die Gefahren bei der Herstellung des Nitrobenzols und ihre Verhütung. Die Vergiftungsfälle mit Nitrobenzol sind in den seltensten Fällen durch die Fabrikation desselben verursacht; meist handelt es sich vielmehr um Verwechselungen, da dasselbe sehr häufig zu Verfälschungen mit Bittermandelöl, aber auch zur Darstellung von Liqueuren verwendet wird, oder um Selbstmordversuche. Grandhomme [9] sah in der Höchster Fabrik überhaupt keinen Fall von Nitrobenzolvergiftung, obwohl unter 24 damit beschäftigten Arbeitern die Hälfte über 6 Jahre in dem betreffenden Raume waren.

Obwohl demnach die Fabrikation des Nitrobenzols für die Arbeiter wenig gefährlich zu sein scheint, so sind doch gewisse Vorsichtsmaßregeln notwendig, um Unfälle und Vergiftungen zu verhüten, andererseits aber auch um die Anwohner vor der Einwirkung schädlicher Gase und Dünste zu schützen.

Die Mischgefäße müssen gut verschlossen sein, damit weder Dämpfe von Benzol noch von Salpetersäure ins Freie gelangen können; die Mischung muß unter Abkühlung erfolgen, und die sich entwickelnden Dämpfe müssen sorgsam kondensiert werden. Die Waschwässer, welche Salpetersäure, Pikrinsäure, Oxalsäure und Blausäure enthalten, dürfen nicht in Senkgruben abgelassen werden, um nicht benachbarte Brunnen zu verderben. Ihr Abfluß in Kanäle darf gestattet werden unter der Bedingung, daß sie mit kohlensaurem Kalk oder Aetzkalk alkalisch gemacht werden.

Die Arbeiter sind vor dem Einatmen der Dämpfe, aber auch vor dem ebenso bedenklichen Benetzen der Haut und der Kleider zu warnen und zu schützen; hat der Arbeiter aber aus Unvorsichtigkeit sich oder seine Kleider damit benetzt, so soll er sich baldmöglichst mit lauwarmem Wasser und Seife reinigen [17].

Bei eingetretener Nitrobenzolvergiftung hat man sich unter allen Umständen der Magenpumpe [11, 12, 14] zu bedienen, um noch darin enthaltenes Nitrobenzol zu entfernen und diese eventuell durch Darmausspülung, Abführmittel, Excitantien und in den schlimmsten Fällen durch die Bluttransfusion [15, 16] zu unterstützen. Kontraindiziert ist die Anwendung von Spirituosen.

1) **Schultz**, *Die Chemie des Steinkohlenteers*, 2. *Bd.* 2. *Aufl.*
2) **Schultz** *und* **Julius**, *Tabellarische Uebersicht der organischen Farbstoffe*, 2. *Aufl.*
3) **P. Julius**, *Die künstlichen organischen Farbstoffe* (1887).
4) **R. Nietzki**, *Chemie der organischen Farbstoffe* (1894).
5) **Th. Weyl**, *Die Teerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit und Gesetzgebung*, *Lief.* 1 *u.* 2, (1889).
6) **Th. Weyl**, *Die Gebrauchsgegenstände*, *dies. Handb.* 3. *Bd.* 1. *Abt.*
7) **H. Caro**, *Ueber die Entwickelung der Teerfarbenindustrie*, *Ber. d. Dtsch. chem. Ges.* 25. *Bd.* 955c (1892).
8) **Ost**, *Lehrbuch der technischen Chemie* (1890).
9) **Grandhomme**, *Die Fabriken der Farbwerke Meister*, *Lucius und Brüning etc.*
10) **Kobert**, *Lehrbuch der Intoxikationen* (1893).
11) **Mendelssohn**, *Bericht über die im letzten Jahre auf der ersten med. Klinik zur Beobachtung gekommenen Intoxikationen*, *Charité-Annalen* (1887) 183.
12) **Dood**, *Poisoning by Nitro-Benzole*, *recovery*, *Brit. med. Journ.* (1891) 849.

13) **Husemann**, *Behandlung der Vergiftungen durch aromatische Verbindung im Handbuch der spez. Therapie v. Penzoldt u. Stintzing* (1894).
14) **Hodson**, *Case of nitrobenzol poisoning, recovery, Lancet* (1891) 877.
15) **Bahrdt**, *Beitrag zur Kenntnis der Nitrobenzolvergiftung, Arch. d. Heilk.* (1871) 320.
16) **Werner**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1884) *No.* 4, 58.
17) **Oppler**, *Bericht über die Dtsch. allg. Ausst. f. Unfallversicherung* (1889) 83.

Nitrotoluol, Binitrobenzol, Azobenzol.

Auf dieselbe Weise wie aus Benzol das Nitrobenzol, stellt man aus Toluol die Nitrotoluole $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases}$ her; es entstehen dabei wesentlich Orto-, Para- und in kleiner Menge Meta-Nitrotoluol in wechselnden Mengen mit einem Siedepunkt von 222—236°. Ersteres ist fest, die beiden letzteren flüssig. Ihre Wirkungsweise ist dieselbe wie die des Nitrobenzols [1]. Das Nitrotoluol wird zur Herstellung von Anilinfarben (namentlich von Fuchsin) benutzt.

Das Binitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$, dem Nitrobenzol nahe verwandt, bildet gelbe Nadeln, welche bei 90° schmelzen und bei 270° sieden; es löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser [2]. Es bildet im Gemisch mit Ammoniumnitrat den Sprengkörper Roburit, der in Deutschland in einer Fabrik (Witten a. d. Ruhr) hergestellt wird [3] (vergl. S. 680). Bei den Arbeitern dieser Fabrik wurden auch wiederholt Vergiftungen beobachtet. Leichte Erkrankungen sind nach Schröder [4] charakterisiert durch Gelbfärbung der Haut und der Sklera, Empfindlichkeit und Vergrößerung der Leber, Diarrhöen, dunklen Harn, Cyanose, allgemeine Muskelschwäche und Hinfälligkeit.

Ueber Tierversuche vergl. Schröder und Straßmann [4].

Im Vergiftungsfalle empfiehlt sich rasche Entfernung aus dem betreffenden Arbeitsraume.

Das Azobenzol $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, ein Zwischenglied zwischen Nitrobenzol und Anilin, wirkt nach Saarbach [3, 5] ähnlich den eben besprochenen Körpern; nur kommen dazu noch Veränderungen im Blute, Auftreten von Methämoglobin, Ausscheidung von Blutfarbstoff im Harn, entzündliche und degenerierte Veränderungen im Herzfleische und den Nieren.

1) **Ost**, *Lehrbuch der technischen Chemie* (1890).
2) **Grandhomme**, *Die Fabriken der A.-G. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning* (1893).
3) **Kobert**, *Lehrbuch der Intoxikationen* (1893) 492.
4) **Schröder** *und* **Strassmann**, *Ueber Vergiftungen mit Binitrobenzol, ein Beitrag zur Gewerbehygiene, Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öff. Sanitätswesen* (1891).
5) **Saarbach**, *Med. Centralbl.* (1881) 39. *Bd.* 705.

Anilin.

Darstellung. Zur fabrikmäßigen Darstellung des Anilins wird das Nitrobenzol mit Eisen und konzentrierter Salzsäure in einem gußeisernen Cylinder mit Rührwerk reduziert. Nach beendeter Reduktion wird die Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, und das Anilin durch Dampf in Reservoire übergetrieben und aus diesen nochmals für sich destilliert.

Der in den Apparaten zurückbleibende Rückstand, bestehend aus Eisen, Salzsäure, Wasser und organischen Verbindungen, wird getrocknet und zur Herstellung von Eisen oder Vitriol verkauft, oder auch in Gasanstalten als Reinigungsmittel für Leuchtgas (S. 797) verwendet.

In derselben Weise werden aus dem Gemisch der Nitrotoluole die drei isomeren Toluidine $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ hergestellt.

Eigenschaften. Unter Anilin (Anilinöl) im gewöhnlichen Sinne versteht man ein Gemisch von Anilin, Toluidin und Xylidin von wechselnder Zusammensetzung.

Das reine Anilin $C_6H_5(NH_2)$ ist ursprünglich farblos, färbt sich aber am Lichte gelb, hat schwach aromatischen Geruch, siedet bei 182°, wird bei —8° fest und hat ein spezifisches Gewicht von 1,036 bei 0° oder 1,026 bei 15°. Es löst sich in 31 Teilen Wasser, leicht in Säuren zu Salzen, die krystallinisch und sehr beständig sind.

Das Toluidin $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ ist ein Gemenge von 3 Isomeren, ähnlich dem Anilin, mit spezifischem Gewicht von 0,998 bei 15° und einem Siedepunkt von 197 resp. 198°.

Das Xylidin $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$ ist von derselben Beschaffenheit wie Anilin und Toluidin, nur siedet es bei 216°.

Die wässerige Anilinlösung giebt mit Chlorkalklösung auch noch in starker Verdünnung eine charakteristisch violette Färbung.

Ueber die physiologischen und toxischen Eigenschaften des Anilins liegen die Ergebnisse zahlreicher Experimente (Schuchardt[1], Sonnenkalb[2], Starkow[3], Eulenberg[4], Hirt[5], Ollivier und Bergereon[6] u. a.), wie auch klinischer Beobachtungen (Dehio[7], Müller[8], v. Engelhardt[9], Häusermann und Schmidt[10] u. a.) vor. Ueber Tierversuche vergl. Hirt[5].

Beim Menschen handelt es sich zumeist um Vergiftungen durch Inhalation der Anilindämpfe, seltener durch Ingestion des Anilins (durch Zufälligkeiten, Versehen oder in selbstmörderischer Absicht[8]), noch seltener durch Resorption von der äußeren Haut aus.

Anilin ist ein Blutgift[11], reizt und lähmt aber auch gleichzeitig das Centralnervensystem. Das Blut wird unter seinem Einfluß auffallend chokoladefarben und bei der spektroskopischen Untersuchung findet man, wie Müller[8] intra vitam nachgewiesen hat, neben den beiden Oxyhämoglobinstreifen auch den des Methämoglobins. Nach v. Engelhardt[9] wird das Anilin im Körper in Anilinschwarz oder eine ähnliche wasserunlösliche Verbindung übergeführt, welche sich in den Blutkörperchen ablagert und in Form schwarzblauer Körnchen in jedem Blutstropfen und im Harn nachweisbar ist.

Die akute Anilinvergiftung, wie sie beim plötzlichen Einatmen größerer Mengen von Anilindämpfen vorkommt, äußert sich in leichteren Fällen in Kopfschmerz, Erbrechen, Schwindel und Cyanose; oft fehlen alle subjektiven Beschwerden, und nur objektiv ist die Blaufärbung der Lippen nachweisbar. In den schweren Fällen kommt es zu Schläfrigkeit[7], Schwindel, Hinfälligkeit, tiefer Cyanose der Lippen[7], taumelndem Gang, Dyspnoë, Sinken der Temperatur, Schüttelfrost, Pupillenerweiterung. Der Puls wird klein, frequent, die Haut feucht, kühl; Sensibilität vermindert; manchmal Strangurie. In den schwersten Fällen treten alle diese Symptome sehr rasch und plötzlich auf, und unter Konvulsionen erfolgt der Tod in comatösem Zustand[12]. Im Blut sinkt der Sauerstoffgehalt und tritt Methämoglobin auf[11].

Wurde das Anilin innerlich genommen, so beobachtet man das Gleiche, nur tritt die Affektion der Nervencentren rascher und prägnanter auf: Zittern und Zuckungen bis zu heftigen klonischen und

tonischen Krämpfen und Lähmungen mit Aufhebung der Sensibilität[4]. Ikterus und Hämoglobinurie[7].

Bei dem chronischen Anilinismus prävalieren die Erscheinungen von seiten der nervösen Centralorgane, Abgeschlagenheit, Kopfschmerz, Ohrensausen, Sensibilitätsstörungen und Störungen der Motilität, daneben bestehen Aufstoßen, Ekel, Erbrechen, Diarrhöen und Hauterkrankungen wie ekzematöse und pustulöse Hautausschläge. Die Respirationsorgane bleiben frei.

Es darf hier erwähnt werden, daß man dieselben Erscheinungen wie bei der Anilinvergiftung auch bei den Vergiftungsfällen mit Antifebrin (Acetanilid), Exalgin (Methylacetanilid), Antisepsin (Monobromacetanilid) und Phenacetin (Acetphenetidin) beobachtete; besonders ist auch bei den beiden ersten dieser Arzeneistoffe die Cyanose und das Auftreten von Methämoglobin im Blute konstatiert worden[8]. Es ist wahrscheinlich, daß diese Stoffe im Körper zum Teil in Anilin verwandelt werden[13, 14]. Dafür spricht auch das Auftreten von Paraamidophenol im Harn, sowohl bei der Anilin- wie auch bei der Antifebrinvergiftung.

Auch bei der äußeren Anwendung des Anilins, wie dasselbe gegen Psoriasis empfohlen wurde, sich aber kaum bewährt hat, beobachtet man resorptive Erscheinungen, Uebelkeit, Appetitlosigkeit, Strangurie, Harndrang, Frost, Hustenreiz, Dyspnoë, Cyanose der Haut und Schleimhäute, Schwindel, geistige Depression und Somnolenz. Nur ausnahmsweise kommt es bei dem medizinischen Gebrauch des Mittels zum Verlust des Bewußtseins.

Gefahren bei der Herstellung des Anilins und deren Verhütung. Die Hygiene hat ihr Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß die Anilindämpfe bei der Fabrikation in vollkommener Weise kondensiert werden; die Anilinreservoire müssen mit Deckel und Abzügen versehen sein, um jede Ausdünstung von Anilin in dem betreffenden Raume zu vermeiden.

Gegen die leichten Vergiftungen mit Anilin, wie sie bei den Arbeitern häufig durch plötzliche Inhalation vorkommen, helfen sehr gut salinische Abführmittel (Bittersalz oder Karlsbader Salz), in den schwereren Fällen sind Reizmittel in Form von Uebergießungen oder der innerlichen Anwendung von Aether, Tct. Mosch. etc. indiziert[15]. Daß eine sofortige Entfernung aus der schädlichen Atmosphäre, Entfernung der mit Anilin imbibierten Kleidungsstücke und Abwaschen der mit Anilin benetzten Körperstellen mit warmem Wasser und Seife notwendig ist, bedarf keiner besonderen Erörterung.

Es empfiehlt sich auch, die Arbeiter in den Anilinfabriken auf die ersten Zeichen der Vergiftung aufmerksam zu machen und nach deren Eintreten die Arbeit in diesen Fabriken einstellen zu lassen.

Besondere Aufmerksamkeit ist auch den Rückständen, bestehend aus Eisenoxyd zu widmen. Diese sollen daher niemals im Freien liegen, da dadurch die Adjacenten in unangenehmster Weise belästigt und die Vegetation erheblich geschädigt werden kann.

1) **Schuchardt**, *Virch. Arch.* (1861) 20. *Bd.* 446.
2) **Sonnenkalb**, *Anilin und Anilinfarben* (1864).
3) **Starkow**, *Virch. Arch.* (1871) 52. *Bd.* 464.

4) **Eulenberg**, *Gewerbehygiene* (1876) 619.
5) **Hirt**, *Die gewerblichen Vergiftungen, Leipzig* 1875.
6) **Ollivier** *und* **Bergereon**, *Journ. de la phys.* (1863).
7) **Dehio**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1888) *No.* 1, 11.
8) **Müller**, *Dtsch. med. Wochenschr.* (1887) *No.* 2, 27.
9) **v. Engelhardt**, *Beiträge zur Toxikologie des Anilin, Inaug.-Diss. Dorpat* 1888.
10) **Häussermann** *und* **Schmidt**, *V. f. ger. Med. Suppl.* (1877) 307.
11) **Wertheimer** *und* **E. Meyer**, *Des échanges entre la mère et le foetus d'après deux cas d'intoxications par l'aniline et la toluidine, Annal. de phys.* (1890) 22. *Bd.* 193.
12) **Czyrwinski**, *Ueber die Wirkung des Anilin- und Gaultheriaöls auf d. Tierkörper, Wratsch* (1887) *No.* 13—18.
13) **Herczel**, *Ueber die Wirkung des Anilin, Acetanilid (Antifebrin) u. Kampferanilin, Wien. med. Wochenschr.* (1887) *No.* 31—33.
14) **Hartge**, *Eine Antifebrinvergiftung, Petersb. med. Wochenschr.* (1890) 15. *Bd.* 8.
15) **Grandhomme**, *Die Fabriken der A.-G. vormals Meister, Lucius und Brüning.* 9.

Naphtole. $C_{10}H_7(OH)$.

Erhitzt man Naphtalin mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man zwei isomere Sulfosäuren, und zwar unter 100° vorwiegend die α-, bei 160° mehr die β-Verbindung; man trennt beide durch ihre Kalksalze. Diese Sulfosäuren geben, mit Aetznatron geschmolzen, die beiden Naphtole. Die fertige Schmelze löst man in Wasser, fällt das Naphtol mit Schwefelsäure aus und reinigt es durch Destillation aus eisernen Retorten. Beide Naphtole sind feste, in Wasser unlösliche Körper; α-Naphtol schmilzt bei 95° und siedet bei 279°, β-Naphtol bei 122 bez. 286°[1]. Für die Farbenindustrie wie für die therapeutische Verwendung wichtig ist das β-Naphtol.

In letzterer Hinsicht findet es besonders bei Hautkrankheiten Verwendung; es wirkt hier ähnlich wie Teer. Bei Tieren kommt Hämoglobinurie durch Blutdissolution zustande[2]. Bei der äußeren Anwendung kann es aber auch zu schweren resorptiven Erscheinungen kommen, so zu den Symptomen der akuten Nephritis[3], Ischurie, Erbrechen, Bewußtlosigkeit und eklamptischen Anfällen[2]. Besonders häufig wurden Albuminurie, Hämaturie und Nephritis beobachtet; es ist deshalb auch bei seiner Darstellung und Verwendung Vorsicht dringend geboten.

1) **Ost**, *Lehrbuch der technischen Chemie* (1840).
2) **Lewin**, *Nebenwirkungen der Arzneimittel* 758, *und* **Grandhomme** *Die Fabriken der A.-G. vormals Meister, Lucius und Brüning* 9.
3) **Baatz**, *Centralbl. f. inn. Med.* (1894) *No.* 34.

Von den übrigen oben noch aufgeführten Zwischenprodukten, Resorcin und Anthrachinon, die, besonders das letztere, in der Farbenindustrie eine große Rolle spielen, verdient hier seiner therapeutischen Verwendung wegen nur das Resorcin noch kurz Erwähnung.

Resorcin. $C_6H_4(OH)_2$.

Dieses krystallisiert meist in Tafeln, wird durch Schmelzen von Metabenzoldisulfosäure mit Aetznatron gewonnen und findet wie seine Isomeren, Hydrochinon und Brenzkatechin, in der Medizin mannigfache Verwendung.

Der ausgedehnten innerlichen Darreichung des Resorcin stehen unangenehme Nebenwirkungen, die sich häufig schon bei kleinen Dosen einstellen, entgegen. Aeußerlich findet es zu Salben und Injektionen häufige Anwendung.

Die mit der Herstellung des Resorcins beschäftigten Arbeiter haben erhebliche Gesundheitsstörungen nicht zu befürchten.

III. Die Teerfarbstoffe *).

1. Allgemeines.

Unter Farbstoffen versteht man diejenigen gefärbten Stoffe, welche mehr oder weniger Verwandtschaft zu der tierischen oder pflanzlichen Faser haben und sich mit derselben unmittelbar oder mittelbar fest verbinden. Dazu sind meist schwach basische oder schwach saure Eigenschaften erforderlich.

Ein Farbstoff ist echt, wenn er durch äußere Einflüsse unverändert bleibt; man unterscheidet Licht-, Wasch-, Dampf-, Walkechtheit, ferner Echtheit gegen Seifen, Säuren und Alkalien.

Die Farbstoffe kommen in den Handel als Pulver oder Paste, sind dann häufig mit Dextrin, schwefelsaurem Natron, Soda oder Salmiak versetzt. Diese „Coupage“ ist notwendig, um den Konsumenten stets die gleiche Nüance des Farbstoffes zu liefern, da dieser bei der Fabrikation nicht immer dieselbe Schattierung erhält [2]. Sie sind in festem Zustande anders gefärbt als in Auflösung, in welcher sie mit derselben Farbe erscheinen wie auf Geweben.

Die Farben färben entweder direkt und heißen dann substantive, oder mit Hilfe von Beizen und heißen dann adjektive Farben.

Als Beizen dienen die essigsauren Salze von Blei, Eisenoxyd und Chromoxyd, ferner Alaun, Chlorzinn, Brechweinstein, Tannin, Stärke und Eiweiß. Beizen dienen besonders für die Färbung der Pflanzenfasern, wie Baumwolle, doch gelingt es jetzt auch dieselbe mit den Kongofarben direkt zu färben.

2. Einteilung der Teerfarbstoffe.

Die Farbstoffe kann man nach ihren Eigenschaften einteilen in:

1) Säuren (saure Farbstoffe, die nitrierten und sulfonierten Farben, wie Pikrinsäure, Orange, Ponceau und Nitrofarbstoffe);

2) Basen (die salzartigen Verbindungen von Farbbasen mit Säuren, wie Fuchsin, Methylenblau, Gentiana, Bismarckbraun etc.);

3) Indifferente Körper (Indigo).

Die basischen Farbstoffe werden durch Tannin oder Pikrinsäure bei Gegenwart von essigsaurem Natron gefällt, die sauren Farbstoffe bleiben ungelöst, lösen sich meist leicht in Alkali.

Oder man teilt die Farbstoffe ein nach der Muttersubstanz, aus der sie hervorgingen, in Anilinfarben, Azofarben, Naphtolfarben, Resorcinfarben und Anthracenfarben.

---

*) Da die Toxikologie der Teerfarben in diesem Handbuche, Bd. III, durch Th. Weyl bereits eine ausführliche Darstellung gefunden, wurde hier nur eine kurze Uebersicht über diesen Gegenstand gegeben.

Diese Einteilung ist verlassen, und gegenwärtig ist für dieselbe maßgebend: die relative Lagerung der Atome und Atomgruppen (chromophoren Gruppen) im Farbstoffmolekul, ihre chemische Konstitution.

Die wichtigsten Gruppen mit ihren Vertretern*) sind:

I. Nitrosofarbstoffe: Naphtolgrün B, Solidgrün (Elsaßgrün).
II. Nitrofarbstoffe: *Pikrinsäure*, *Safransurrogat*, *Martiusgelb*, Naphtolgelb S, *Aurantia*, Brillantgelb.
III. Azofarbstoffe: Anilingelb, *Bismarckbraun*, *Chrysoidin*, Kongo, Echtgelb, Echtrot, *Orange*, Ponceau, *Tropäoline*, Wollschwarz.
IV. Eigentliche Anilinfarben (Triphenylmethanfarbstoffe): Fuchsin, Malachitgrün, Methylviolett, Victoriagrün.
V. Gruppe der Rosolsäure: Corallin, Päonin, Rosolsäure.
VI. Phthaleïnfarbstoffe: Eosin, Erythrosin, Phloxin.
VII. Anthracenfarbstoffe: Alizarin, Alizarinorange, Alizarinblau.
VIII. Indigogruppe: Indigo.
IX. Chinolinfarbstoffe: Chinolingelb, Chinolinrot, Chrysanilin, Cyanin.
X. Indamine und Indophenole: Methylenblau, Indophenol.
XI. Azine: *Safranin*, Magdalarot.
XII. Anilinschwarz.

3. Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der Teerfarbstoffe [15].

Die fabrikmäßige Darstellung der Teerfarben bildet einen so komplizierten Betrieb, daß es nicht möglich ist auf die Gewinnung eines jeden Farbstoffes, auf jede einzelne Manipulation erschöpfend einzugehen. Es muß deshalb hier genügen, nur jene Farbstoffe und ihre Herstellung zu besprechen, welche hervorragendes technisches Interesse haben, oder aber deren Fabrikation mit Gefahren und Gesundheitsschädigungen für den Arbeiter verknüpft ist.

1. Nitrosofarbstoffe [2].

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf gewisse Phenole und deren Sulfosäuren entstehen Körper, welche mit Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen salzartige Verbindungen eingehen, welche Farbstoffcharakter haben und Wolle, Seide und Baumwolle echt färben.

Dahin gehören das

Dinitroresorcin, entstanden durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von Resorcin in verdünnter Essigsäure bei niederer Temperatur, färbt mit Eisensalzen gebeizte Baumwolle dunkelgrün, ist seifen- und lichtecht. Der grüne Farbstoff heißt Resorcingrün, Elsaßgrün oder Solidgrün. Es ist nach Weyl für Hunde vom Magen aus unschädlich, tötet aber in Dosen von 0,19 g pro Kilo Tier in 24 Stunden bei subkutaner Darreichung.

Das eisenhaltige Naphtolgrün B ist nach Weyl vom Magen aus ungiftig, bewirkt aber bei subkutaner Darreichung manchmal Abscesse und septisches Fieber.

*) Die giftigen oder verdächtigen Farben sind *cursiv* gesetzt.

2. Nitrofarbstoffe[15].

Pikrinsäure wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol gewonnen. Hierbei bilden sich Dämpfe von salpetriger Säure, welche durch Absorptionsmittel zu beseitigen oder in die Feuerung zu leiten sind. Bei zu starker Erhitzung kann Entzündung der ganzen Masse stattfinden. Die beim Umkrystallisieren und Reinigen der Pikrinsäure entstehenden Abwässer sind säurehaltig und vor dem Ablassen durch Kalk zu neutralisieren.

Pikrinsäure krystallisiert in schwefelgelben Blättchen, löst sich schwer in kaltem Wasser, schmeckt sehr bitter, färbt in sauren Bädern Wolle und Seide schwefelgelb mit einem Stich ins Grünliche. Die Färbung ist nicht waschecht. Die pikrinsauren Salze explodieren leicht. Pikrinsäure ist in größerer Dosis giftig, wie zahlreiche Tierversuche ergeben haben. Arbeiter, welche in einer Fabrik beschäftigt sind, in welcher Pikrinsäure hergestellt wird, haben stets bitteren Geschmack im Munde, leiden dann an Appetitlosigkeit und deren weiteren Folgen, Gastritis, Enteritis und Ikterus. Es ist deshalb für geeignete Kondensation aller Dämpfe Sorge zu tragen; die Arbeiter sollen nicht in den Fabrikräumen Speisen und Getränke zu sich nehmen, beim Verlassen derselben müssen sie die Kleider wechseln; fleißiges Reinigen der Hände und Baden ist hier sehr geboten, da sehr leicht vesikulöse Hauteruptionen vorkommen.

Bei Vergiftungen sind die Magenpumpe[11], Abführmittel und Klystiere indiziert. Als Antidot wird Glykose empfohlen.

Die Verwendung der Pikrinsäure zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln ist durch Reichsgesetz verboten (s. dies. Handb. 3. Bd. 384).

Die Verwendung der Pikrinsäure zu Sprengmitteln und zur Herstellung des rauchschwachen Pulvers erfordert besondere sanitätspolizeiliche Vorschriften (S. 690).

Auch die Pikrinsäure selbst, welche an und für sich kein explosiver Stoff ist, kann ein solcher werden, wenn sie in geschlossenem Raume einem heftigen Stoße oder starker Hitze ausgesetzt wird, wie bei Bränden.

Es empfiehlt sich deshalb, in Pikrinsäurefabriken folgende Vorkehrungen[8] zur Verhütung einer Explosion zu treffen, wie sie in einer badischen Fabrik durchgeführt werden: 1) Die Trockenanlage wird mit Dampf geheizt. 2) Sie ist von dem Fabrikgebäude vollständig getrennt. 3) Das Magazingebäude, welches sich teilweise unter dem Boden befindet, ist in seinem über demselben befindlichen Teile mit einem starken Erddamm umgeben. 4) Dasselbe kann rasch unter Wasser gesetzt werden. 5) Die fertige Pikrinsäure bleibt bis zu der alle Wochen stattfindenden Abnahme in losem Zustande, so daß nur ein Teil der Lagerbestände fest verpackt ist.

Dinitrokresol. Das als Viktoriagelb oder Safransurrogat bezeichnete Kalisalz des Dinitrokresols ist ein starkes Gift (Th. Weyl)[5,9], explodiert leicht und sollte im Detailhandel wie als Färbemittel staatlich verboten werden. Es dient zum Färben von Nudeln, Likören, Backwaren u. dergl.

Das Martiusgelb, auch Naphtolgelb, Naphtalingelb, Manchester-

gelb, Safrangelb, Jaune d'or genannt, wird zu Woll- und Teppichdruck, in Italien und Frankreich zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt.

Es bewirkt bei Tieren (Hunden) vom Magen und der Blutbahn aus Brechen, Durst, Fieber und Dyspnoë, Albuminurie und Tod, beim Menschen Dyspepsie, Mattigkeit, Anämie, Kopfschmerz und Analgesie der Hände [10]. Es ist demnach giftig [5].

Dagegen sind das Naphtolgelb S und Brillantgelb ungiftig, während Aurantia oder Kaisergelb nicht absolut ungiftig ist [5].

3. Anilinfarben (Triphenylmethanfarbstoffe).

Die Anilinfarben, Triphenylmethan- oder Rosanilinfarbstoffe leiten sich ab vom Rosanilin, einer farblosen Base, deren Salze prächtig rote Farbstoffe liefern.

Rosanilin ist nach Untersuchungen von Grandhomme [4] nicht giftig, bewirkt weder bei Tieren noch Menschen irgend welche Gesundheitsstörungen.

In den Farbenfabriken werden auch keine Erkrankungen beobachtet, welche auf das Rosanilin zurückzuführen wären.

Von seinen Salzen ist das wichtigste das

Fuchsin (Rosanilin-Chlorhydrat),

der zuerst entdeckte, prächtig karmoisinrote Anilinfarbstoff. Rosanilin entsteht aus dem „Rotöl", d. h. aus etwa gleichen Mol. Anilin, Ortho- und Paratoluidin durch Oxydation mit einer großen Anzahl von Mitteln, unter denen sich aber besonders Arsensäure und Nitrobenzol besonders bewährt haben.

a) Arsensäureverfahren.

Das Rotöl wird mit sirupdicker Arsensäure geschmolzen. Die fertige Schmelze wird nach dem Erkalten zerschlagen. Dies muß vorsichtig geschehen, da der Staub sehr giftig ist. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird nach Zusatz von Salzsäure krystallisiertes Fuchsin gewonnen. Die zunächst noch schlecht ausgebildeten, noch fremde Farbstoffe und Arsenverbindungen enthaltenden Rohkrystalle werden durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochsalzhaltigem Wasser gereinigt.

b) Nitrobenzolverfahren [5].

Man oxydiert das Rotöl mit Nitrobenzol und Eisenchlorür und behandelt die fertige Schmelze wie beim Arsensäureverfahren, nachdem unangegriffenes Anilin und Nitrobenzol mit Wasserdämpfen übergetrieben wird.

Seiner großen sanitären Nachteile halber ist das früher auch zur Herstellung des Fuchsin benutzte Quecksilberverfahren unter Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxydul verlassen.

Die bei der Fuchsinbereitung zu beobachtenden Sicherheitsmaßnahmen finden ihren Ausdruck in folgenden, von der Firma K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. gegebenen Vorschriften [6].

„Vor Füllung der Kessel ist die darin befindliche alte Schmelze durch Abklopfen mit hölzernen Hämmern zu entfernen.

Ferner sind sämtliche Verdichtungen am Kessel, an den Destillations-

und Rücklaufrohren nachzusehen und, wenn sie nicht mehr mit Sicherheit versprechen, die Schmelze auszuhalten, durch neue zu ersetzen.

Nach dem Niederlassen des Deckels sind sämtliche Schrauben aufzusetzen und zunächst von Hand soweit wie möglich festzuschrauben, dann erst sind alle der Reihe nach mit dem Schlüssel in 3—4 Stunden jedesmal um gleichviel fester anzuziehen.

Schäumt beim Entwässern des Gemisches von Anilin und Salzsäure der Kessel so stark, daß er überzusteigen droht, so ist aus einer während dieser Zeit stets bereit zu haltenden Gießkanne mit Brause ein wenig Wasser auf den Schaum zu gießen.

Steigt ein Kessel über die für ihn bestimmte Maximaltemperatur hinaus, so ist so stark wie möglich mit Oel und gleichzeitig mit Wasser zu kühlen, jedoch ist das Wasser so zu regulieren, daß der Kessel keinen Druck zeigt.

Zeigt ein Kessel während des Schmelzens im Wasserrohr Druck an, oder beginnt er ungewöhnlich heftig zu destillieren, so ist das Kühlwasser zunächst vollständig abzustellen, mit Oel dagegen so stark als möglich zu kühlen, und dann sofort der Betriebsführer zu rufen.

Läßt die Reaktion nicht nach, so ist auch in Abwesenheit des Betriebsführers in der Weise Luft zu machen, daß der Verschlußbügel am Mannlochdeckel vorsichtig gelüftet und bei Seite geschoben wird.

Vor dem Ablassen normaler Schmelze aus den Auslaufkesseln ist dieselbe auf 100 ° C zu kühlen. Dann wird der Rührer abgestellt, ein Mann drückt den Deckel am Ablauf mit der daran befestigten Stange fest gegen den Kessel, ein anderer, mit Handschuhen versehener Mann löst den Verschlußbügel und zieht den Verschlußstopfen rasch heraus. Sodann wird der Rührer wieder eingerückt, bis der Kessel vollkommen abgelaufen ist.

Beim Entleeren der Ausschöpfkessel sind Mundschwämme mit Essigwasser zu tragen.

Die Schmelzkessel dürfen während des Entwässerns und während der Schmelzdauer niemals ohne Beaufsichtigung sein. Es dürfen deshalb die damit betrauten Arbeiter, sowie der Vorarbeiter, entgegen der im allgemeinen bestehenden Ordnung, die Schmelzhalle zum Essen nicht verlassen, wenn Schmelzen im Gange sind, sondern sie dürfen ihr Essen nur abwechselnd rasch holen, um es in der Schmelzhalle selbst einzunehmen *).

Schärfste Aufmerksamkeit der bedienenden Arbeiter ist während der Zeit geboten, wo der Kessel die für ihn bestimmte Maximaltemperatur erreicht.

Zuwiderhandlungen gegen diese Vorschriften werden mit Mark 0,30 bis Mark 3 bestraft."

Fuchsin bildet cantharidengrün und metallisch glänzende Blättchen, kommt unter verschiedenen Namen als Diamantfuchsin, Rubin, Rosein, Magenta etc. in den Handel, löst sich schwer in Wasser, leicht mit prachtvoll roter Farbe in Alkohol.

Ueber die toxischen Eigenschaften des Fuchsins[15] ist unendlich viel geschrieben und gestritten worden. Früher betrachtete man dasselbe als einen Abkömmling des giftigen Anilins als unbedingt giftig, ohne zu wissen, daß dasselbe ein Salz des ungiftigen Rosanilins sei[7]; auch trennte man niemals scharf die Wirkung des reinen Fuchsins von der des zur Darstellung früher benutzten Arseniks und

*) Diese Maßregel scheint bedenklich!

Quecksilbers. Heute kann man wohl auf Grund zahlreicher experimenteller Arbeiten, klinischer Beobachtungen und kritischer Beurteilung des vorliegenden litterarischen Materiales mit Weyl[5] sagen: „Reines Fuchsin ist ungiftig; die Vergiftungen durch Fuchsin sind Arsenvergiftungen."

Aus den Rückständen der Fuchsinschmelze gewinnt man noch einige, in der Technik gleichfalls Verwendung findende Farbstoffe, so das Marron, Phosphin, Grenadin, Ceris, Georgin, Orseillin oder Anilingranat. Auch diese Stoffe sind nach Untersuchungen Grandhomme's[3] ungiftig so lange sie arsenfrei sind; ihre Herstellung ist mit Gesundheitsschädigungen oder Gefahren nicht verknüpft. Auch das durch Erhitzen des Fuchsins oder besser des Rosanilins mit reinem Anilin bei Gegenwart von Benzoësäure gewonnene Triphenylrosanilin, ein blauer Farbstoff, ist unschädlich. Die bei der Herstellung des sulfosauren Salzes durch Eintragen in erwärmte Schwefelsäure sich entwickelnden salzsauren Gase müssen in den Kamin abgeführt werden.

Methylviolett.

Methylviolett ist ein Gemisch methylierter Rosaniline und kommt als salzsaures Salz in den Handel. Es hat stark antibakterielle Wirkungen und findet deshalb als Pyoktanin in der Augenheilkunde Anwendung. Es ist ungiftig.

Die gleichfalls hierher gehörigen Farbstoffe Anilinblau (Triphenylrosanilin), sowie die aus ihm hergestellten Sulfosäuren, ferner das Viktoriablau, Malachitgrün, Brillantgrün, Viktoriagrün und Lichtgrün sind gleichfalls ungiftig.

4. Rosolsäuregruppe.

Korallin ist ein Gemisch von Aurin und Rosolsäure. Man gewinnnt es durch Erhitzen von Phenol mit entwässerter Oxalsäure und konz. Schwefelsäure auf 120—130°. Das Reaktionsprodukt ist ein grünschillerndes Harz, gelbes Korallin, das durch Auskochen mit Wasser gereinigt wird. Die hierbei sich entwickelnden Phenoldämpfe müssen zum Schutze der Arbeiter sorgfältig abgeleitet werden. Die Abfallwässer, die sehr viel Schwefelsäure und Phenylschwefelsäure enthalten, müssen vor ihrer Einleitung in Flußläufe gereinigt werden.

Aurin krystallisiert in hochroten, grün oder stahlblau schillernden Krystallen. Korallin und rotes Korallin oder Päonin sind sehr unecht gegen Licht, Seifen und Säuren, werden zu Tapetendruck verwendet.

Diese Farbstoffe sind nach Weyl ungiftig; nur durch die Verunreinigung mit Phenol kann Korallin giftig werden.

Die Verwendung des Korallins zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln wird durch das Reichsgesetz (vergl. dies. Hdb. 3. Bd. S. 384) verboten.

5. Azofarben[15].

Diese Gruppe ist ungemein artenreich und spielt zur Zeit eine große Rolle. Zur Färbung von Wolle und Baumwolle, aber auch von Nahrungs- und Genußmitteln finden die Azofarben umfangreiche Anwendung. Man gewinnt sie durch Einwirkung von Diazokörpern auf Phenole und Amine oder deren Sulfosäuren.

Obgleich manche der zur Darstellung benutzten Ausgangsmaterialien, z. B. Anilin und Naphtol, giftige Eigenschaften besitzen, sind

die mit Hilfe der giftigen Körper dargestellten Azofarben nach Th. Weyl zumeist ungiftig oder doch erst in größerer Dosis schädlich.

Zu den Azofarbstoffen gehören z. B.: Echtgelb oder Säuregelb, das Chrysoidin, Bismarckbraun, Helianthin oder Orange III, Resorcingelb oder Tropäolin 0, Orange I und II, Echtrot, Ponceau und Orange G.

Von diesen bewirkt Bismarckbraun bei Dosen von 0,35 bei Hunden Erbrechen und Albuminurie (Th. Weyl[15]); Orange II oder Tropäolin 000 ist giftig, und Chrysoidin bewirkt nach Weyl Albuminurie und Abnahme des Körpergewichtes. Beim Menschen scheinen Vergiftungen durch Azofarben nicht beobachtet zu sein.

Eine Untergruppe der Azofarben, die Kongofarbstoffe, welche sich vom Benzidin ableiten, sind gleichfalls ungiftig.

Zu ihnen gehören: Kongo, Benzopurpurin und Chrysamin.

Die Anwendung der Azofarben zum Färben von Nahrungs- und Genufsmitteln ist durch Reichsgesetz nicht verboten.

6. Phthaleinfarben.

Zu diesen gehören z. B. Eosin und Erythrosin. Beide färben Seide rosa. Die Farbstoffe dieser Gruppe scheinen ungiftig zu sein, doch zeigt die Haut mancher Menschen eine gewisse Empfindlichkeit gegen Eosin, welche sich durch eine Rötung derselben verrät und nicht auf ein Abfärben zurückzuführen ist (Th. Weyl, private Mitteilung).

7. Anthracen- (Alizarin-)Farben.

Der Kohlenwasserstoff Anthracen wird durch Oxydation in Anthrachinon, dieses durch Schmelzen mit Aetznatron in Alizarin verwandelt. Die Metallverbindungen des Alizarins bilden äußerst wertvolle und zugleich ungiftige Farbstoffe (Farblacke).

8. Gruppe des Methylenblau.

Das schwefelhaltige Methylenblau, welches gebeizte Baumwolle blau färbt, ist ungiftig. Es kommt meist als Chlorzink-Doppelsalz in den Handel. Vielleicht hat dieses Präparat, nicht das reine Methylenblau, schwach ätzende Wirkungen auf die Haut.

9. Gruppe des Safranins.

Das stickstoffhaltige Safranin wirkt vom Unterhautzellengewebe aus giftig (Th. Weyl). Es wird bisweilen zum Färben von Likören benutzt.

10. Indigogruppe.

Der aus Pflanzen gewonnene und der synthetisch erhaltene Indigo ist ungiftig.

1) *Jahresbericht der Fabrikinspektoren* (1891) 199.
2) **Grandhomme**, *Die Fabriken der A.-G. vorm. Meister, Lucius und Brüning.* 88.
3) **Weyl**, *Die Gebrauchsgegenstände, dies. Handb.* 3. *Bd.* 378—384.
4) **Grandhomme** *l. c.* 19.
5) **Weyl**, *Die Teerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit u. Gesetzgebung* (1889).
6) **Oppler**, *Chemische, Glas- und keramische Industrie, Bericht über die Dtsch. allg. Ausst. f. Unfallvers. Berlin* 1889, 2. *Bd.* 3. *Hälfte* 84.
7) **Grandhomme** *l. c.* 19.
8) *Jahresbericht der Fabrikinspektoren* (1890) 173.
9) **Th. Weyl**, *Ueber Safransurrogate, Berl. klin. Wochenschr.* (1888) 25. *Bd.* 31.
10) **Carry**, *De la toxicité de certains cotons teints en jaune par les colorants azoiques, Lyon médicale* (1888) 57. *Bd.* 77.

11) **Halla**, *Ein Fall von Pikrinsäurevergiftung, Prag. med. Wochenschr.* (1882) *No.* 50—51.
12) **Seiffert**, *Untersuchungen über die Wirkung einiger neuer Arzneimittel* (1883) 126.
13) **Loewy**, *Wien. med. Presse* (1881) *No.* 39—42.
14) **Koch**, *Berl. klin. Wochenschr.* (1882) 13. *Bd.* 198.
15) **Weyl**, *Die Teerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit und Gesetzgebung* (1889).

4. Gesundheitsschädigungen in den Farbenfabriken und deren Verhütung.

Die Gesundheitsverhältnisse unter den Arbeitern der Farbenfabriken sind nach den übereinstimmenden Berichten der betreffenden Fabrikärzte und Fabrikinspektoren günstige, Morbidität und Mortalität eine geringe.

So hebt unter anderem der Fabrikinspektor der Anilinfabrik Fechenheim [1] hervor, daß weder ein besonderes Hervortreten von Berufskrankheiten, noch eine besondere Schädlichkeit einzelner Arbeiten oder Arbeitsräume sich gezeigt hat. Von etwa 1200 Personen erkrankten 229 mit 2504 Krankheitstagen. Auf die Arbeiter der Fuchsindarstellung, Arsengewinnung und Rückständeverarbeitung fielen 7 Erkrankungen zu durchschnittlich $11^1/_2$ Tagen, auf die Arbeiter in Blau, Grün, Violett, Safranin, Neublau, Methylanilin, Eosin, Chrysoidin, Azofarben, Naphtolschwarz 114 Erkrankungen zu 11 Tagen durchschnittlich. Intoxikationen kamen 5 vor, 1 Fall von Bleikolik, 4 Fälle von Anilinismus.

Grandhomme [2] berichtet bei einem Arbeiterbestand von 2304 im Jahre 1892 über 894 Verletzungen mit 3897 Krankheitstagen und in 10 Jahren über 128 Fabrikerkrankungen mit 778 Krankheitstagen. Unter diesen befanden sich 109 Fälle von Anilinismus mit 601 Krankheitstagen; es kommen somit auf jedes Jahr im Durchschnitt 11 Fälle mit 60 Krankheitstagen.

Daß trotzdem die Arbeiter mancherlei Schädlichkeiten ausgesetzt sind, daß die häufige Berührung mit stark ätzenden Säuren oder Alkalien, die Einatmung dieser Dämpfe, die Manipulationen am offenen Feuer mit geschlossenen und offenen Bottichen, Kesseln, Mischcylindern u. s. w., das Arbeiten mit den fertigen Farbstoffen, das Trocknen, Zerschlagen, Mahlen, Pulvern und Verpacken derselben die Möglichkeit zu allerhand Gesundheitsschädigungen giebt, liegt auf der Hand. Es ist in den vorhergehenden Abschnitten auf die Gefahren, welche aus der fabrikmäßigen Darstellung der Farbstoffe erwachsen können, sowie auf die Mittel zu deren Verhütung aufmerksam gemacht worden. Es muß hier nochmals wiederholt werden, daß das Experiment und die Erfahrung, nicht zum wenigsten aber auch die Statistik der Erkrankungen bei den Arbeitern in Teerfarbenfabriken die Ungiftigkeit der meisten Teerfarben erwiesen hat. Wir wissen, daß diese Farben im allgemeinen ungiftig sind, aber giftig werden können, wenn sie als Verunreinigung noch diejenigen giftigen Stoffe enthalten, welche zu ihrer Herstellung notwendig waren, oder wenn sie zum Färben mit giftigen Beizen behandelt wurden. Thatsächlich giftig sind die Pikrinsäure und ihre Salze, Martiusgelb, Safranin und Dinitrokresol. Ueber viele Farbstoffe fehlen noch diesbezügliche Untersuchungen.

Daß die meisten Anilinfarben bei Einnahme per os keine Giftwirkung äußern, schließt noch nicht aus, daß dieselben auch sonst nicht zu Gesundheitsschädigungen Anlaß geben könnten.

In den Anilinfarbenfabriken kommen häufig Hautkrankheiten vor, welche in verschiedenen Intensitäts- und Extensitätsgraden auftreten und verlaufen, welche bei Arbeitern sich finden, die mit den fertigen Farbstoffen, giftigen oder ungiftigen, mit deren Vorstufen oder mit Beizen zu thun haben. Es zeigte sich, daß dieselben Farben bei dem einen Arbeiter eine Hautkrankheit hervorrufen, bei dem anderen nicht, daß also zweifellos eine gewisse Disposition dazu existieren muß und daß für gewisse Farbstoffe bei vereinzelten Arbeitern Idiosynkrasien bestehen.

Um die Kenntnis dieser gewerblichen Hautkrankheiten hat sich Blaschko große Verdienste erworben. Er versteht unter diesen nicht die in den Farbfabriken so häufig naturgemäß auftretende Färbung der Haut, Haare und Nägel mit Teerfarben, nicht die cyanotische Verfärbung der Haut bei Anilin-, Nitrobenzol- und Dinitrobenzolvergiftung, auch nicht die unabhängig von der Berufsbeschäftigung vorkommenden vielgestaltigen Hautkrankheiten, sondern er begreift darunter nur diejenigen Hautaffektionen, welche sich direkt auf die Beschäftigung der Anilinarbeiter zurückführen lassen und deren Ursprung in dem Kontakt ihrer Haut mit schädlichen Stoffen zu suchen ist.

Blaschko[1] teilt diese gewerblichen Hautaffektionen in zwei große, wesentlich voneinander verschiedene Gruppen, von denen die eine den Charakter einer mehr akuten erythematösen Hautentzündung trägt, während die zweite, mehr chronisch verlaufende, in ihrem klinischen Bilde dem gewöhnlichen Ekzem sehr nahe steht. Und während man die erythematösen Affektionen sich entstanden denken muß dadurch, daß gewisse Substanzen durch die intakte Epidermis hindurch auf die tieferen Hautschichten, namentlich auf die Hautgefäße, eine Giftwirkung entfalten, wären die ekzemartigen Erkrankungen aufzufassen als direkt oder indirekt erzeugt durch Stoffe resp. Reize, deren Hauptwirkung in einer mehr oder minder intensiven Zerstörung der Epidermis selbst besteht. Sehr viele der hierher gehörigen Agentien (z. B. Terpentin, Karbol) wirken in doppelter Weise schädlich, indem sie zugleich auf die Epidermissubstanz zerstörend, auf die tieferen Hautschichten aber als Gifte wirken.

Für das Ekzem charakteristisch ist, daß nicht alle in einem derartigen Beruf beschäftigten Arbeiter erkranken; ein mehr oder minder großer Bruchteil bleibt dauernd verschont. Der Mensch verdankt dies der individuell außerordentlich verschiedenen Empfindlichkeit resp. Widerstandsfähigkeit der Epidermis gegenüber den einzelnen Schädlichkeiten. Diese Widerstandsfähigkeit wird erworben durch die Anpassung oder Akkommodation. Zu der Einwirkung des äußeren Reizes, sei es nun auf physikalischem Wege (Hitze, Kälte, Druck, Reibung) oder durch differente chemische Mittel, welche eine mehr oder minder ausgedehnte Zerstörung von Epidermissubstanz bewirken, kommt dann noch die Einwirkung von Mikroorganismen, welche zuweilen das von den äußeren Reizen begonnene Zerstörungswerk in Gemeinschaft mit ihnen fortsetzen und so die gewöhnlichen Ekzemformen zustande bringen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Krankheit in der Regel nicht sofort, sondern nach längerer, manchmal mehrjähriger Beschäftigung auftritt. Handelt es sich um stärker wirkende Reize, so zeigen sich wohl bei allen Arbeitern anfangs leichte Erkrankungsgrade; bei den meisten tritt jedoch bald Angewöhnung der Haut an die schädlichen Einflüsse

(Abhärtung) ein. Beim Aussetzen der schädlichen Beschäftigung heilen in der Regel die Ekzeme ab, um bei Wiederaufnahme derselben entweder a) überhaupt nicht, b) sofort oder c) gelegentlich aus nicht immer ersichtlichen Ursachen zu recidivieren. Meist bleiben kleine sichtbare oder latente Reste der Erkrankuug bestehen, von denen die Recidive ausgehen. Anamnese und Untersuchung ergiebt bei den Patienten nicht selten frühere ekzematöse Erkrankungen, namentlich in den Kinderjahren, und ferner das gleichzeitige Bestehen ekzematöser Herde örtlich und ursächlich unabhängig von dem schädlichen Agens. Die Ekzeme gleichen in allen ihren Einzelheiten den verschiedenen bekannten Formen des Ekzems. Bei der akuten Dermatitis handelt es sich je nach dem Grade der Einwirkung um ein einfaches Erythem mit oder ohne nachfolgende Desquamation, manchmal kombiniert mit kolossalem Oedem der Hände, des Gesichts, der Ohren, des Penis und Scrotums; in besonders schweren Fällen kommt es zu bulböser Dermatitis mit großen schwappenden Blasen, besonders an den Händen; in einem Falle war der Arbeiter mit Chrysoidin, in einem anderen mit Krystallgrün beschäftigt. Diese Dermatitis kehrte sofort wieder, sobald dieselbe Beschäftigung wieder aufgenommen wurde resp. sobald das gleiche schädigende Moment wieder einwirken konnte. Eine Gesetzmäßigkeit in dem Auftreten dieser Dermatitis war nicht nachzuweisen, sie erfolgte bei Beschäftigung mit den Rohmaterialien, Zwischenprodukten und reinen Farbstoffen; stets aber schienen es den Benzol- und Anthracenderivaten zugehörige Stoffe zu sein, welche diesen akut entzündlichen Prozeß der Cutis hervorriefen. Th. Weyl[4] erkrankte mehrmals hintereinander an acuter Dermatitis mit folgender Abschuppung — jedesmal nach Darstellung von Buttergelb, einem Azofarbstoff, im Laboratorium.

Außer diesen als akute erythematöse Hautentzündungen und als chronische Ekzeme aufzufassenden Hautkrankheiten findet man aber besonders häufig eine eigentümliche Erkrankung, welche als typische Fabrikkrankheit der Anilinarbeiter gilt, die Hyperhidrosis manuum.

Diese zeigt sich in folgender Weise: Die Fingerspitzen und nicht selten die Ballen des Daumens fangen an, schmerzhaft zu werden; die Hände stehen in Kontraktionsstellung; in den meisten Fällen entstehen Schrunden an den Unterflächen der Finger und in dem Handteller, in einigen Fällen bildeten sich Abscesse; in allen ist die Schweißsekretion eine so starke, daß die Tropfen dicht zusammenstehen und beim Abwärtssenken der Hände abfließen. Das Allgemeinbefinden ist normal. Diese Erkrankung hat mit den Farbstoffen selbst nichts zu thun, sie ist allein verursacht durch die bei den Anilinarbeiten übliche Reinigung der gefärbten Hände mit Chlorkalk[5]. Daneben findet sich in der Regel auch die Hyperhidrosis vergesellschaftet mit ekzematöser Erkrankung der Haut, mit dem gewöhnlichen Gewerbeekzem: spröde, rissige Haut, Rötung[3] und Abschuppung; bläschenförmige, nässende und krustenbedeckte, trockenschuppende Plaques, auch tiefergreifende Defekte, Narben früherer Ulcerationen; hie und da findet man auch zahlreiche Eiterpusteln und echte Furunkel.

In gut organisierten Fabriken ist deshalb für Badeeinrichtungen, besondere Ankleide- und Speiseräume gesorgt, damit der Pflege der Haut die richtige notwendige Aufmerksamkeit geschenkt, damit aber auch Vergiftungen durch Genuß schädlicher Farben verhütet werden können. Mustergiltige Einrichtungen dieser Art schildert Grandhomme für die Höchster Farbenfabrik[2].

1) **A. Blaschko**, *Gewerbehautkrankheiten D. med. Woch.* (1890) 362; (1891) 1241—1265; (1892) 144.
2) **Grandhomme** *l. c.* 39.
3) *Auch Amtliche Mitteilungen a. d. Jahresberichten der Gewerbeaufsichtsbeamten* (1892) 17. *Bd.* 254.
4) *Private Mitteilung des Herrn Th. Weyl an den Verf.*
5) **Th. Weyl**, *Die Teerfarben mit bes. Rücksicht auf Giftigkeit u. Gesetzgebung* (1889).

5. Gesetzliche Bestimmungen.

Ueber das Reichsgesetz betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen vergl. Th. Weyl, die Gebrauchsgegenstände, in Bd. 3 S. 339 ff. dieses Handb.

D. Die Petroleumindustrie.

1. Vorkommen und Eigenschaften des Rohöles.

Neben dem Leuchtgas ist das Erdöl oder Petroleum bis heute noch das wichtigste und am weitesten verbreitete Beleuchtungsmittel. Weit zurück in die Zeiten des Altertums reicht die Kenntnis von dem Vorkommen desselben in der äußeren Kruste unseres Planeten und seiner Verwendung als Schmier- und Leuchtmaterial. Aber erst seit Ende der 50er Jahre unseres Jahrhunderts, nachdem man gelernt hatte durch einen einfachen chemischen Prozeß aus dem rohen Erdöle als Destillationsprodukt einen technisch leicht verwertbaren und als Beleuchtungskörper vorzüglich geeigneten Stoff, das Petroleum, zu gewinnen, als man in fast allen Weltgegenden, in den Vereinigten Staaten (Pennsylvanien, Ohio, Virginien u. a.), am Kaspischen Meere und Kaukasus, Galizien, Rumänien, Italien, Türkei, Griechenland und Deutschland, kurz fast in allen Ländern das Erdöl entdeckt hatte, hat die Petroleumindustrie einen ungeahnten, riesenhaften Aufschwung genommen[1]. Die gegenwärtige Jahresgewinnung kann man auf rund 10000 Millionen Liter veranschlagen, von denen die Hälfte auf die Vereinigten Staaten fällt[2].

Das rohe Erdöl ist eine dünne oder dicke, mit Wasser sich nicht mischende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,78—0,94, hellerer oder dunklerer Farbe und stellt ein Gemisch der verschiedensten Kohlenwasserstoffe dar. Je nach seiner Herkunft variiert die Zusammensetzung außerordentlich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entläßt es leicht entzündliche Gase. Das rohe Erdöl wird deshalb technisch nur sehr wenig verwendet[3].

1) **Schädler**, *Die Technologie der Fette und Oele der Fossilien (Mineralöle), sowie der Harzöle und Schmiermittel* (1887). — **Veith**, *Das Erdöl und seine Verarbeitung, Handb. d. chem Technologie* (1892). — **Höfer**, *Die Petroleumindustrie Nordamerikas*, 1877. — **Ost**, *Lehrbuch der technischen Chemie* (1890).
2) *Dingler* (1890) 276. *Bd.* 325.
3) **Heinzerling**, *Die Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie Hft.* 5, *Petroleum und Leuchtgas* (1885).

2. Die Rektifikation des Erdöles.

Der Prozeß, welcher aus dem Rohöle das Petroleum gewinnen läßt, heißt die Rektifikation des Erdöles. Diese beginnt mit der fraktionierten Destillation desselben.

Große eiserne Kessel werden zu etwa $^3/_4$ ihrer Höhe mit Rohöl angefüllt und dann entweder dem freien Feuer ausgesetzt, oder aber besser gegen einen unmittelbaren Angriff mittels eines leichten Gewölbes aus feuerfesten Steinen als Mantel geschützt, welcher gleichzeitig auch eine weit gleichmäßigere Verteilung der Hitze möglich macht[1] (Fig. 13).

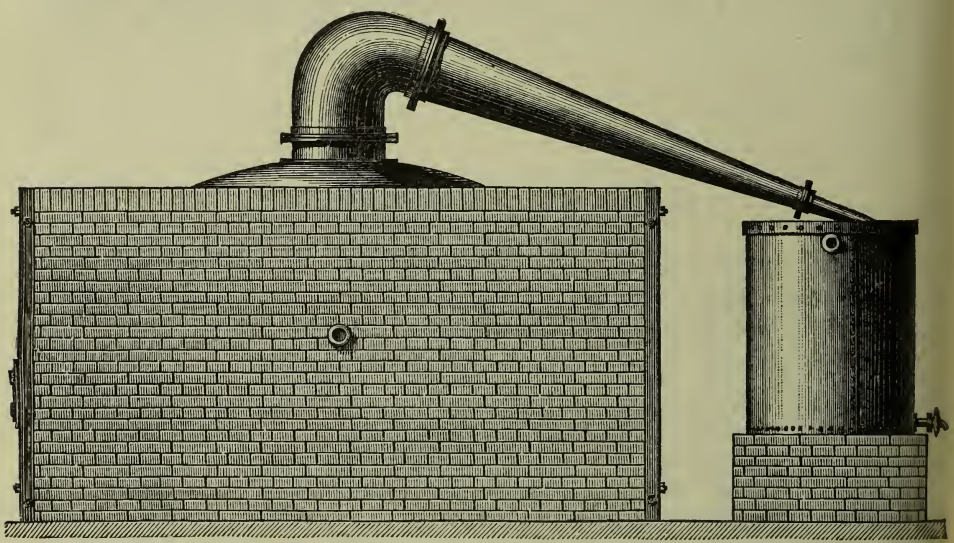


Fig. 13. Erdöl-Destillationsapparat.

Zuerst werden brennbare Gase frei, wie Sumpfgas, Aethylen etc., die stets mit der nötigen Vorsicht abzuleiten sind; danach leichte Oele, die zwischen 40 und 170° übergehen, dann das Petroleum zwischen 170—200° und schließlich schwere Oele bei 330°[2].

Sämtliche Destillationsprodukte werden möglichst getrennt und unter Benutzung von Kühlschlangen und Kühlfässern (S. 824) aufgefangen. Die Destillation geht ruhig von statten, nur wenn das Rohöl stark wasserhaltig ist, hört man ein dumpfes, polterndes Geräusch oder aber auch ein Stoßen, welches das Erdöl in den Helm, die Abzugsröhren und die Kühler treibt. Die ersten bis 20° übergehenden leichten Erdölprodukte aus den Erdölraffinerien, das Cymogen, Rhigolin, Gasolen, etc. werden nur selten fabrikmäßig verarbeitet; sie werden nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern durch künstliche Kälte oder um die Kühlschlange gelegtes Eis verdichtet, so das Rhigolen; oder die Dämpfe werden mittels einer Luftpumpe in einen starken Behälter gepreßt, wie das Cymogen; diese beiden Körper dienen zur künstlichen Eisbereitung; das Rhigolen wurde auch früher als Anaestheticum verwendet; Cymogen hat seinen Siedepunkt bei 0° C, Rhigolen bei 18° C. Gewöhnlich ist das erste

Produkt, welches aufgefangen wird, die C-Naphta (bei 65—90°) auch Petroleumäther und Kerosolen genannt, das zweite die B-Naphta (bei 90—100°), Gasoline oder Canadol geheißen, und das dritte leichte Produkt, die bei 100—170° übergehende A-Naphta umfaßt das Benzin, Ligroin und Putzöl. Danach kommt bei 200° das eigentliche Petroleum, auch Leucht- oder Brennpetroleum, Kerosen, Photogen, Australöl und Standardöl genannt. Aus dem im Kessel verbleibenden Rückstand werden in den seltensten Fällen noch Schmieröl und Paraffinöle direkt weiter destilliert; zumeist wird das Feuer gelöscht und die Rückstände werden in ein möglichst weit von der Fabrik in der Erde befindliches Reservoir geleitet, in welchem sie mit einem kalten Wasserstrahle zusammentreffen. Das Wasser verdampft sofort und schützt die erhitzten Rückstände vor Selbstentzündung.

Das eigentliche raffinierte Petroleum muß, bevor es in den Handel kommt, einer Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge unterworfen werden. Die erstere Manipulation hat den Zweck, bei der Destillation mit übergangene Farbstoffe, Schwefel-, Phosphorverbindungen der Kohlenwasserstoffe und die übelriechenden Bestandteile des Rohöles zu zerstören; die Behandlung mit Natronlauge bezweckt, das Petroleum von sauren Verbindungen zu befreien. Dies muß in gut konstruierten Mischgefäßen stattfinden, wozu einfache Rührvorrichtungen, wie auch Apparate, in denen die Mischung mit Hilfe eines starken Luftstromes[4] bewerkstelligt wird, sog. „Luftmischer", verwendet werden (Fig. 14, S. 856).

Ein solcher Apparat ist die Archimedische Schnecke oder Schraube (Fig. 15, S. 856), die sich sehr gut bewährt hat. Sehr empfehlenswert ist die Vorrichtung von A. Navratil[3], durch welche besonders die Arbeiter vor dem schädlichen Einflusse der bei dem Reinigungsverfahren mit Schwefelsäure entstehenden schwefeligen Säure geschützt werden (S. 864). Ein mit Blei ausgefütterter hölzerner Bottich dient als Agitator; in diesem wird die Luft mittels einer Luftpumpe in eine am Boden des Behälters sich verzweigende Röhre gepreßt und strömt dann in die Mischung von Petroleum und Schwefelsäure. Dieser Agitator ist zugedeckt; in seinem Deckel befindet sich ein Schlot, welcher über das Dach des Raffineriegebäudes hinausragt. Das beim Agitieren sich entwickelnde Schwefeldioxyd wird durch die eingepumpte Luft in den Abzugsschlot gedrängt und kann deshalb die Arbeiter nicht belästigen. Ebenso werden die Zersetzungsgase und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe nach außen abgeleitet. Die auf Handbetrieb eingerichtete Luftpumpe kann mit Leichtigkeit durch einen Arbeiter im Gange erhalten werden.

In einzelnen Raffinerien wird das Petroleum einer zweiten sorgfältigen Rektifikation unterworfen, um ein fast geruchloses und farbloses Präparat zu erhalten, oder aber es wird zu diesem Zwecke in großen Reservoirs den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt.

Die bei der Erdölreinigung erhaltenen Abfallsäuren finden, soweit sie dünnflüssig sind, Verwendung zur Erzeugung von Metallsalzen[5]; die zähflüssigen sauren Abfälle der Schmierölreinigung sind reich an Schwefelsäure, Sulfonsäuren und anderen organischen Produkten und

lassen sich, mit den Laugen der Reinigung neutralisiert, als ausgezeichnetes Rohprodukt für die Erzeugung von Soda (S. 657) verwerten.

Erwähnung verdient, daß man aus den bei der Reinigung des Erdöles mit Schwefelsäure zurückbleibenden teerartigen Rückständen mit der nötigen Menge von Eisenfeilspähnen einen Mineralkautschuk ge-

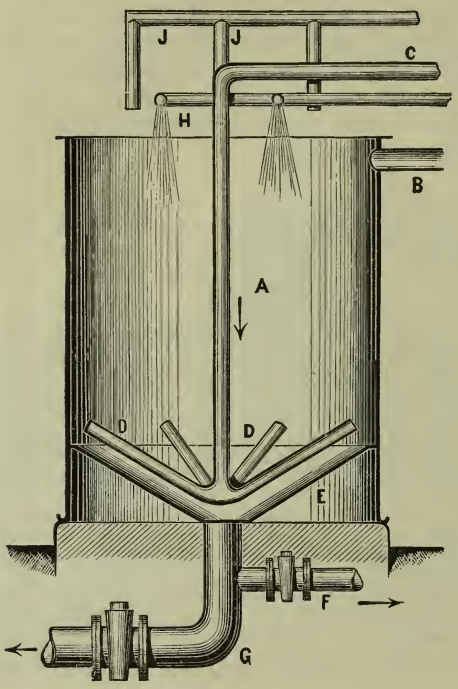


Fig. 14. Luftmischer nach Navratil. *A* Blechcylinder, *B* Petroleumzufluſs, *C* Luftrohr, *D* Rührwerk, *E* konischer Boden, *F G* Ausfluſsröhren, *H* Schwefelsäurezufluſs, *J* Wasserzufluſs.

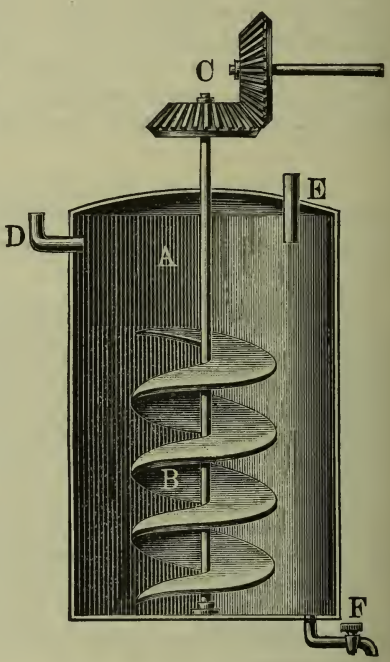


Fig. 15. Archimedische Schnecke als Agitator. *A* Bottich, *B* Schnecke, *C* Triebwerk, *D* Zufluſsrohr, *E* Deckel mit Schwefelsäure- etc. Zufluſs, *F* Abfluſshahn.

winnen kann, der so elastisch und zäh wie Gummi ist und bei weiterem Erhitzen hart und zäh wie Ebonit wird, einen guten Leiter der Elektricität abgiebt und von Säuren und Alkalien nicht angegriffen wird. Diese Masse kann in der Elektrotecknik gute Dienste leisten, wird auch als Ersatz von Papiermaché benutzt und dient ferner, mit 40 Proz. Sägespänen und etwas Kalk gemischt, als gutes Brennmaterial [7],

1) **Schädler**, *Technologie der Felle und Oele, und* **Veith**, *Das Erdöl und seine Verarbeitung.*
2) **Eulenberg**, *Handbuch der Gewerbehygiene* (1876) 595.
3) **Navratil**, *Katalog der Wiener Hygieneausstellung No.* 81.
4) *Chemikerzeitung* (1891) 15. *Bd.* 352.
5) **Bunte**, *Ueber bessere Verwendung von Ammoniak und Gaswasser, Journ. f. Gasbeleuchtung* (1889) 32. *Bd.* 1115.
6) **Veith** *und* **Schestopal**, *Die Erdölabfälle und ihre Verwertung für die Sodaerzeugung, Dingler* (1891) 279. *Bd.* 20.
7) *Dingler* (1892) 285. *Bd.* 166.

3. Eigenschaften und Verwendung des Petroleums und der übrigen Destillationsprodukte des Erdöles.

Für die Beurteilung der Leuchtkraft und der Feuergefährlichkeit des Petroleums ist von Wichtigkeit die Feststellung des Entflammungs- und des Entzündungspunktes. Je weniger flüssige Oele dasselbe enthält, um so höher liegt der Temperaturgrad, bei welchem es entflammbare und, mit Luft gemischt, explodierbare Dämpfe abgiebt, ohne selbst dabei weiter zu brennen; dieser Punkt heißt „Entflammungspunkt", während man unter „Entzündungspunkt" denjenigen Wärmegrad begreift, bei welchem das Petroleum, mit einem brennbaren Körper in Berührung gebracht, selbst weiter brennt. Dieser letztere Punkt liegt meist 6—20° C. höher als der erstere. Maßgebend für die Gefährlichkeit oder Zulässigkeit eines Leuchtöles ist der Entflammungspunkt, und zur Bestimmung desselben sind eine Anzahl von Apparaten (Petroleumprober oder Naphtameter) konstruiert worden, welche alle im wesentlichen auf zwei Prinzipien beruhen:

1) auf der Ermittelung des Temperaturgrades, bei welchem ein erwärmtes Petroleum Feuer fängt (Abel'scher Apparat und Heumann'scher Apparat);

2) auf der Ermittelung der Dampfspannung, welche ein Petroleum bei bestimmten Temperaturen zeigt (Salleron-Urbain'scher Apparat).

In England darf kein Petroleum eingeführt werden, dessen Entflammungspunkt unter 49° C. liegt, im Kanton Zürich keins, das unter 34° entflammbare Dämpfe abgiebt; für Oesterreich ist das Entflammungs-Minimum zu 37,5° festgesetzt; in den Vereinigten Staaten von Nordamerika soll nach Uebereinkunft der Petroleum-Compagnien kein Brennöl exportiert werden, dessen Entflammungspunkt unter 43° liegt [1].

In Deutschland ist durch Kaiserliche Verordnung vom 24. Febr. 1882 zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Petroleums der verbesserte Abel'sche Apparat eingeführt worden.

Auf diesen beziehen sich die für Deutschland auf Grund des Gesetzes vom 14. Mai 1879 betreffend den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen § 5 Abschnitt 5 erlassenen Bestimmungen über den Verkehr mit Petroleum. Petroleum, welches in dem Abel'schen Apparate bei einem Barometerdruck von 760 mm noch unter einer Temperatur von 21° entzündliche Dämpfe entwickelt, ist für den Verkauf und Gebrauch als gefährliches Brennöl ausgeschlossen (Fig. 16, S. 858) [2].

Der Abel'sche Petroleumprüfer besteht aus dem Petroleumgefäß G, dem Gefäßdeckel D mit der Zündvorrichtung b, dem auf dem Deckel D befestigten Triebwerk T, dem Wasserbad W, dem Dreifuß F mit Umhüllungsmantel U und Spirituslampe L zur Erwärmung bez. Warmhaltung des Wasserbades, dem Thermometer t_1, welches in das Petroleumgefäß eintaucht, und einem zweiten Thermometer t_2, welches die Temperatur des Wasserbades anzeigt. c ist ein Trichter zum Füllen des Wasserbades.

Das Petroleum selbst findet neben seiner Verwendung als Beleuchtungsstoff ganz besonders auch ausgedehnte Anwendung für Kochapparate, und seit dem Jahre 1862 in Petroleummotoren für Dampfer und Lokomotiven.

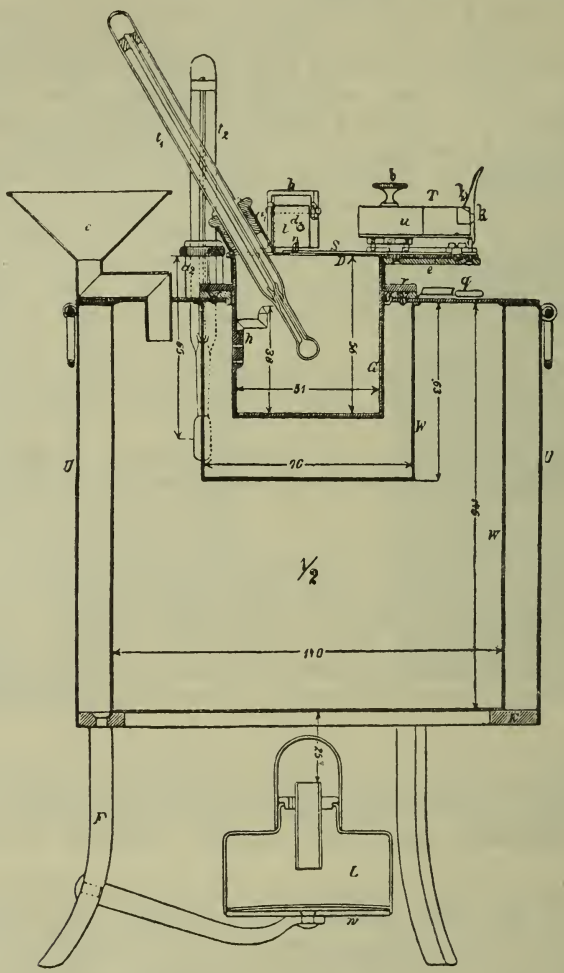


Fig. 16. Abel'scher Petroleumprüfer.

Mit der Gewinnung und fabrikmäßigen Verwertung des Leuchtpetroleums aus dem Erdöle ist die Industrie der Erdöle noch nicht erschöpft.

Wie oben erwähnt, erfahren auch die vor und nach dem Petroleum gewonnenen leichteren und schwereren Destillationsprodukte des Erdöles technische Anwendung.

So dient das Gasolin mit einem Siedepunkt von 40—60° C., entsprechend dem Petroleumbenzin der deutschen Pharmakopöe, in Gasmotoren zur Karburierung der Luft (S. 799); die C-Naphta, auch Petroleumäther und Benzin geheißen, siedet bei 65—70° und findet

ihre Verwendung hauptsächlich zur Extraktion der Fette und Oele aus Samen und Früchten, sowie zum Entfetten der Wolle u. a., hat auch einen beschränkten medizinischen äußerlichen Gebrauch und findet vielfach im chemischen Laboratorium bei Analysen Anwendung. Die B-Naphta oder das Petroleumbenzin des Handels siedet bei 80—100°, ist ein ausgezeichnetes Fleckenreinigungsmittel und wird auch zur Fabrikation von Wachstuch, Patentleder, Firnissen und Lacken benutzt, dient ferner auch als Reinigungsmittel von Maschinenteilen und zur Verdünnung von sog. „angeriebenen" Oelfarben. Ein officinelles, wenn auch wenig gebrauchtes Präparat, ist Benzinum petrolei.

In hygienischer Beziehung bedeutungsloser ist die Verarbeitung der nach der Destillation des Leuchtpetroleums bei 150—250° C. zurückgebliebenen Rückstände, welche fabrikmäßig zur Gewinnung der schweren Oele, der Schmieröle, verwendet werden. Je nach der Methode der Gewinnung, je nach dem spezifischen Gewichte, je nach der Mischung von leichterem und schwererem Oele, je nach ihrer mehr oder weniger gründlichen Reinigung ist das gewonnene Produkt ein verschiedenes. Hierher gehört die Fabrikation von Spindelöl, Maschinenöl, Cylinderöl, ferner auch die Fabrikation der Vaseline, Paraffine und deren Derivate.

Die Verwendung der Petroleumrückstände seitens der Bäcker als „Brotöl" zum Bestreichen der Brote und der Brotbleche, wodurch das Aneinanderkleben der einzelnen Brote untereinander, sowie das Festkleben derselben an den Backblechen verhütet werden soll, ist nach den Beobachtungen von Dunbar[18] dringend zu widerraten (S. 609).

In die Pharmac. germ. II aufgenommen sind: Paraffinum liquidum, Paraffinum solidum und Unquentum paraffini.

Die letzten Rückstände finden ihre häufigste Verwendung als Feuerungsmaterial zu neuen Destillationen, zum Heizen gewerblicher Dampfmaschinen und Lokomotiven, zu Petroleumkochapparaten und Petroleummotoren, ferner auch noch zur Leuchtgas- und Rußbereitung und in neuester Zeit in eigenartig konstruierten Oefen durch vollständige Zersetzung zur Benzol-, Naphtalin- und Anthracen-Darstellung. Der zuletzt verbliebene Erdöl-Koks soll sich sehr gut zu Elektroden eignen.

4. Gefahren bei der Herstellung und technischen Verwendung des Petroleums.

Die gesamte Petroleumindustrie birgt, abgesehen von der aus der leichten Entzündbarkeit des Petroleums und seiner Destillationsprodukte resultierenden Feuersgefahr, für die in den Fabriken und Lagerräumen Beschäftigten nur wenig Gefahren für Leben und Gesundheit in sich. Wenn auch genaue statistische Angaben über die Erkrankungs- und Sterbeziffern unter den Arbeitern der Petroleumindustrie fehlen, so weiß man doch, daß die unmittelbaren Gefahren für dieselben gering, die Zahl der Vergiftungen unter diesen eine verschwindend kleine ist. Bei den in den tiefen Petroleumbrunnen und Naphtagruben beschäftigten Arbeitern beobachtet man zuweilen das Auftreten von Schwindel, Ohrensausen, Ohnmachten, Kopfschmerz, Uebelkeit und Erbrechen[3]; doch sind

diese Erscheinungen weniger den Petroleumgasen als vielmehr dem Einflusse des erhöhten Luftdruckes zuzuschreiben. In den Raffinerien wie in den Petroleumlagern sind es nur die Dämpfe der einzelnen Destillationsprodukte, welche gesundheitsschädlich wirken, besonders die Dämpfe des Petroleumäthers, des Petroleumbenzins und Petroleums; seltener ereignen sich Unglücksfälle durch Verschlucken dieser Substanzen. Weitere Schädigungen resultieren aus der Einwirkung derselben auf die äußere Haut.

So können wir in den Petroleumraffinerien unter den Arbeitern

a) akute
b) chronische } Vergiftungserscheinungen,
c) Hautkrankheiten

beobachten.

a) Akute Petroleumvergiftungen sind seltener unter den Arbeitern in den Raffinerien als vielmehr bei solchen Personen beobachtet worden, welche durch Verwechselung oder absichtlich größere Mengen von Petroleum verschluckt haben [4], [5].

Die Symptome bestehen in Benommenheit, Ohnmachtsanwandlung und selbst kompletter Narkose. Der Urin enthält reichliche Mengen unveränderten Petroleums. Excitationserscheinungen wurden nur einmal beobachtet, und zeigten sich in furibunden Delirien, clonischen Krämpfen, Salivation und heftigem Brennen in Schlund und Magen [6]. Mitunter kommt es zu Bewustlosigkeit mit Anfällen von hysterischem Lachen [7] und Hallucinationen abwechselnd, Anästhesie, Verlust der Reflexaktion, Schwäche des Herzschlages, Verlangsamung, Unregelmäßigkeit und Stockung der Atmung, Mydriasis [8] oder Myosis, Zuckungen, kalten Schweißen. Mitunter werden Albuminurie und Cylindrurie oder Oligurie beobachtet; der Harn hat exquisiten Veilchengeruch, während der Atem und das Erbrochene nach Petroleum riechen [9]. Vereinzelt wird Pneumonie als Nachkrankheit beobachtet. Dieselben Erscheinungen beobachtet man auch nach der Inhalation [10] von Petroleumdämpfen, wie auch bei Vergiftungen mit der Petroleumessenz und Petroleumbenzin, sowie seltener bei innerlicher Darreichung des Paraffins [9].

b) Die chronischen Affektionen, welche nur sehr selten zur Beobachtung kommen, verlaufen nach Hirt [11] in sehr verschiedener Weise: entweder beziehen sie sich hauptsächlich auf die Respirationsorgane und erscheinen als protrahierte Katarrhe etc., oder auf Gehirn und Nervensystem, und dann stellen sie sich als Störungen der geistigen Thätigkeit: Abnahme des Gedächtnisses, Schwindel, Kopfweh u. dgl. dar.

Korschenewski [12], welcher seine Beobachtungen im Gebiete der Naphtaquellen und Fabriken in Baku angestellt hatte, beobachtete als Wirkung der Einatmung von Naphtadünsten bei Gesunden: Abstumpfung des Geruchsinns, Reizempfindung im Gaumen und Rachen, sowie Vermehrung der Bronchialsekretion, welche Erscheinungen bald wieder schwinden. Nach 2—3-jähriger Thätigkeit stellt sich jedoch bei den meisten Arbeitern chronischer Bronchialkatarrh mit Dyspnöe und Blutarmut ein, sodaß sie sich für einige Zeit der Einwirkung jener Dünste entziehen müssen. Auf Phthisiker üben diese einen entschieden schädlichen Einfluß aus; bei einem kräftigen Manne sah Korschenewski nach 24-stündiger reichlicher Inhalation jener Dünste als Erscheinungen akuter Naphtaintoxikation Hämoptöe mit

Auswurf eines dunklen und teerartigen Blutes, blutiges Erbrechen und Abführen, Ikterus, Delirien und den Tod am folgenden Morgen eintreten; auch Dujardin-Beaumetz hat bei Behandlung von Phthisikern mit rohem Petroleum mehrfach das Auftreten von Hämoptöe beobachtet.

In therapeutischer Beziehung empfiehlt sich bei Intoxikationen durch Verschlucken von Petroleum die Magenausspülung, und Verabreichung von Brechmitteln und Abführmitteln. Daneben ist die Anwendung künstlicher Atmung[13], Reiben und Bürsten der Körperoberfläche event. ein Dampfbad am Platze.

Als Antidot werden Milch, schleimige Getränke, Stimulantien, und besonders schwarzer Kaffee gegeben.

c) Hauterkrankungen. Bei Arbeitern, die längere Zeit mit Petroleum beschäftigt sind, ebenso bei längerer arzneilicher Anwendung desselben gegen Epizoen kommen früher oder später Entzündungen der Haut vor. Die Individualität hat auf die Stärke und Ausdehnung derselben einen Einfluß, doch ist die Zusammensetzung des Präparates ebenfalls bedeutungsvoll. Je höher siedende Kohlenwasserstoffe das Petroleum enthält, um so leichter kann durch sie Hautreizung veranlaßt werden. So zeigen gerade jene Arbeiter, die in den Petroleumraffinerien mit den hochsiedenden schmierigen Rückständen zu thun haben, am ausgedehntesten akute und andersartige Hautveränderungen.

Nach der arzneilichen Anwendung beobachtete man mehrfach am Unterleibe, an den Schenkeln und teilweise auch an den Beinen einen Ausschlag von gruppenweis zusammengesetzten Bläschen, die sich auf entzündeter Basis befanden und frei von Induration waren (Lewin[14]). Aehnliches wurde auch nach äußerlicher Anwendung von Vaselin und Paraffin gelegentlich wahrgenommen. Auf gewissen Bestandteilen des Paraffins beruht ja auch jene chronische tiefgreifende Hautveränderung, welche man als Schornsteinfeger-Krebs[15] beschrieben hat, und die, dank größerer Reinlichkeit, sowohl in Paraffinfabriken als bei Schornsteinfegern kaum noch vorkommt.

Eine andere Form von Hautkrankheit bei den Petroleumraffineuren beschreiben Derville und Guermonprez[16] als Papillom, welches sich an den Händen, dem Vorderarme, den Augenlidern, den Beinen und dem Skrotum derjenigen Arbeiter zeigt, welche an den zur letzten Destillation des Rohpetroleums dienenden Apparaten zu thun haben oder dieselben reinigen. Aetzt man die warzenartigen Gebilde mit Schwefelsäure, so fällt ein Schorf ab, und es bleibt eine Narbe zurück, welche durch ihre helle Farbe gegen die stets erheblich pigmentierte Umgebung kontrastiert.

Eine ähnliche Affektion beschreibt unter dem Namen „Papillome des raffineurs de pétrole“ Bremond, welche bei den Arbeitern des mit der Reinigung der Destillationsapparate betrauten Personals am Vorderarm, den Fingern, Händen, Beinen und am Skrotum sich vorfindet und nur die palma manus freiläßt[17].

1) *Gesundheits-Ingenieur* (1882) 19. *Bd.* 583.
2) **Th. Weyl,** *Die Gebrauchsgegenstände etc., dies. Handb.* 3. *Bd.* 1. *Abt.* 403. **Heinzerling,** *Die Gefahren und Krankheiten in der chem. Industrie* 5. *Heft; Petroleum und Leuchtgas* (1885) 263.

3) **Wiecyk**, *Revue scientif.* (1887) 2. *Bd.* 126, *in Uffelmann's Jahresbericht* (1888) 287.
4) **Dankwerth**, *Ueber die Wirkung des Petroleums auf die in den Raffinerien beschäftigten Arbeiter*, *Pharm. Centralh.* (1868) 118.
5) **Rheilen**, *Bayer. ärztl. Intelligenzblatt* (1885) 417.
6) **Kobert**, *Lehrbuch der Intoxikationen*, *Stuttgart* 1893.
7) **Husemann**, *Behandlung der Vergiftungen durch Verbindungen der Fettreihe im Handb. der spez. Therapie v. Penzoldt u. Stintzing* 3. *Bd.* 126.
8) *Therap. Gaz.* (1889) 443.
9) **Carruthers**, *Note on a case of paraffin drinking*, *Lancet* (1890) 442.
10) **Weinberger**, *Zwei Fälle von Asphyxie durch Einatmen von Petroleumdunst*, *Wiener med. Halle* 40. *Bd.* 379.
11) **Hirt**, *Die Krankheiten der Arbeiter* 2. *Bd.* 188.
12) **Korschenewski**, *Wratsch* (1887) *No.* 17.
13) **Richardson**, *On the physiological action of organic hydrides*, *Med. Times and Gaz.* (1871).
14) **Lewin**, *Die Nebenwirkungen der Arzneimittel* (1893) 713.
15) **Volkmann**, *Ueber Teer-, Paraffin- und Rufskrebs*, *Beitr. z. Chirurgie* (1875) 370. **Hirt**, *Die äufseren Krankheiten der Arbeiter*, *Leipzig* 1878, 48.
16) **Derville** *et* **Guermonprez**, *Annales de dermatol. et de syphiligraphie* (1890) 369.
17) **F. Bremond**, *Note sur les ouvriers employés dans les raffineries de pétrole*, *Mémoire communiqué à la société de médecine publique dans la séance du* 23. *janvier* 1895, *Rev. d'hyg.* (1895) *No.* 5, 166—172.
18) **Dunbar**, *Zur Frage über die Gesundheitsschädlichkeit von Erdölrückständen, die zur Zeit in grofsem Mafsstabe im Bäckereibetriebe verwendet werden*, *D. med. Wochenschr.* (1896) 33—37.

5. Gefahren durch Benutzung schlecht konstruierter Lampen.

Durch die Festsetzung des Entflammungsminimums bei dem Petroleumverkaufe sind noch nicht alle Gefahren beseitigt, welche die Benutzung desselben zu Leuchtzwecken mit sich führen kann. Denn in den Lampen und Brennern von fehlerhafter Konstruktion können sich leicht gefährliche Dämpfe entwickeln. Eine Entzündung dieser durch die Flamme kann nach Lehmann[1] stattfinden:

a) dadurch, daß unter dem Oelbehälter einer brennenden Hängelampe leichtsinnigerweise eine zweite brennende Lampe steht;
b) durch Verstopfung von Luftlöchern in dem durchbrochenen Zugglasträger ist die Kühlung der oberen Brennerteile mangelhaft;
c) Dochtpartikel, die bei nachlässigem früheren Putzen auf die Brandrohrplatte gefallen sind, können sich dort durch einen Funken entzünden und den Petroleumbehälter erhitzen.

Damit aber diese explodierbaren Dämpfe auch wirklich explodieren, muß sich ihnen sauerstoffreiche Luft beimischen, was nur bei weiten Brennerrohren, die vom Docht nicht ordentlich ausgefüllt werden, rasch eintreten kann, ohne daß der Sauerstoff vorher verzehrt wurde. Es liegt also in der mangelhaften Dochtbeschaffenheit eine Hauptursache von Lampenexplosionen.

Die Umstände, welche die Rückentzündung begünstigen, sind nach R. Weber[2]:

a) Das Heraustreiben der Petroleumdämpfe durch Eingießen von frischem Petroleum;
b) das Herabdrücken der Flamme durch Ausblasen der Lampe von oben;
c) das rasche Hin- und Herbewegen der Lampe;
d) das Putzen des Dochtes während des Brennens.

Um Explosionen zu verhüten, muß der Docht die Hülse vollständig ausfüllen, dürfen ferner die Luftzuführungsöffnungen nicht verstopft sein, müssen die Cylinder gut passen, damit die Flamme nicht rußt;

die Flamme soll nicht zu klein geschraubt werden. Etwa vorhandene Nachfüllöffnungen müssen hermetisch schließen [3].

1) **Lehmann**, *Die Methoden der praktischen Hygiene*, *Wiesbaden* 1890.
2) **R. Weber**, *Dingler* 241. *Bd.* 277 *u.* 383 (*aus* **Heinzerling**, *Gefahren u. Krankheiten in der chem. Industrie* 5. *Heft* 279.
3) *Journal f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg.* (1890) *No.* 35, 690.

6. Die Anlage der Petroleumfabriken.

Die große Feuergefährlichkeit und leichte Explodierbarkeit des Erdöles und seiner Destillationsprodukte verlangen ganz besonders scharfe Vorschriften für die Anlage der Fabriken. Es ist bei einer solchen in erster Linie die Größe des Platzes zu berücksichtigen. Der Feuersgefahr halber soll das Terrain so ausgedehnt sein, daß die einzelnen Objekte, Destillationsanlagen, Maschinengebäude, Dampfkessel, Raffinerieapparate, Reservoirs, Expeditionslokale genügend entfernt voneinander situiert sind, damit bei dem Brande eines Objektes die Gefahr für die anderen auf ein Minimum herabgesetzt werde, ohne daß jedoch durch zu große Entfernungen der Betrieb und die Anlage selbst überflüssig verteuert werden [1].

Eine wesentliche Bedingung für die richtige Anlage ist die Lösung der Wasser- und Abwässerfrage, denn der Bedarf an viel und möglichst kaltem Wasser ist ein sehr großer. Wasser ist nötig zu Zwecken der Kühlung der Destillate, sowie zur Vornahme der chemischen Reinigung der Petroleum- und Schmieröldestillate, zur Erzeugung von Dampf für den Betrieb der Motoren etc. In den Fabriken wird sich aber auch eine große Menge von Abwässern ansammeln, die selbstredend stark durch unlösliche Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Phenole, Schwefelsäure (bei der chemischen Reinigung), Natron, Sulfosäuren etc. verunreinigt sind. Sollte dieses Abwasser direkt in den Flußlauf gehen, so würde dieser sehr nachteilig beeinflußt werden. Veith [1] empfiehlt deshalb, diese verunreinigten Abfallwässer mit den nicht verunreinigten Kühlwässern in Sammelgruben zu mischen, diese Gruben öfters mit porösem Kalkstein oder Kalkmilch zu versetzen, um die Säuren zu neutralisieren und dann die Abfallflüssigkeit mit Benutzung von Siphons in den Abflußkanal zu leiten, und zwar so, daß stets die oberste Schicht der Flüssigkeit, welche möglicherweise noch aufschwimmende Erdölreste führen kann, unberührt bleibe. Nur so ist eine Verunreinigung der Nutz- und Speisewässer zu verhüten. Sämtliche sonstige Betriebsabfälle, besonders die Reinigungssäure, die Rückstände der Aetznatronlösung, die Aschen und Schlacken der Feuerungen, müssen auf andere Weise abgeführt werden, dürfen keinesfalls in das Abfallwasser gelangen.

Die Anlage solcher Fabriken soll mit Rücksicht auf die Feuersgefahr in Städten und bewohnten Orten nicht gestattet werden.

Bei der baulichen Herstellung von Petroleumraffinerien empfiehlt Heinzerling [2] folgende wichtige Vorsichtsmaßregeln:

1) Der Destillations- und Feuerraum ist vom Kondensationsraume durch Mauerwerk hermetisch abzuschließen;
2) Die Destillationsblase muß dicht sein, damit keine Dämpfe in den Feuerraum gelangen können;
3) Die Räume, wo Destillation und Kondensation vorgenommen

wird, müssen so ventiliert sein, daß sich kein explosives Gasgemisch bilden kann. Man kann dies, den Umständen entsprechend, entweder durch natürlichen Luftzug oder künstliche Ventilation (Absaugung oder Einpressen von Luft) erreichen;

4) Die Räume dürfen nur mit guten Sicherheitslampen beleuchtet werden;

5) Da, wo Rohöl zum Zwecke der weiteren Reinigung mit Schwefelsäure und hierauf mit Alkalien behandelt wird, benutzt man, um die Arbeiter vor dem Einflusse der etwa sich entwickelnden schädlichen Dämpfe zu sichern, komprimierte Luft zum Mischen (vergl. die S. 855 erwähnte Einrichtung von Navratil).

1) **Veith,** *Das Erdöl und seine Verarbeitung* (1892).
2) **Heinzerling,** *Die Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie* (1885) 5. *Heft* 338.

7. Lagerung und Versand des Petroleums.

Die Verpackung des Petroleums geschieht in gut geschlossenen und verspundeten, meist blau angestrichenen hölzernen Fässern oder in solchen aus verzinktem Wellblech. Da aber aus diesen Fässern mit der Zeit das Petroleum heraussickert, so hat man versucht, andere Einrichtungen zu treffen, durch welche der daraus entstehende Verlust an Petroleum gemindert und gleichzeitig die damit verbundene Feuersgefahr vermieden werde. Als solche Einrichtungen sind in Gebrauch Reservoire (tanks), in welche die Fässer geleert und aus welchen sie beim Verkauf wieder gefüllt werden; oder aber die gefüllten Fässer werden unter Wasser aufbewahrt, wobei das Wasser in die Poren des Holzes eindringt und ein Durchsickern und Verdunsten des Petroleums verhindert[1].

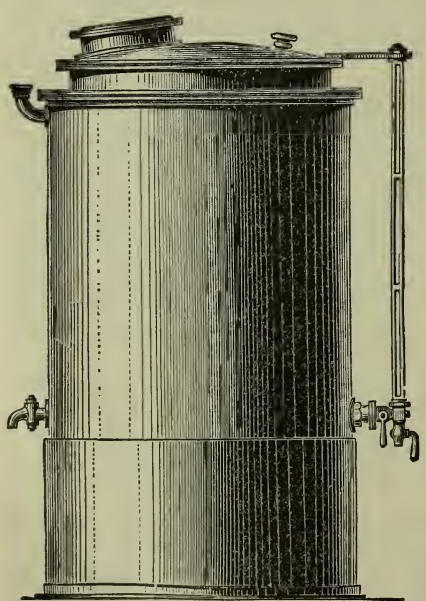


Fig. 17. Petroleumbehälter.

Kleinere Mengen, etwa ein Faß Petroleum, bewahrt man am besten über einer Schicht angefeuchteten Sandes auf.

Räume, in welchen Petroleum lagert, müssen feuersicher, nicht heizbar und gut ventiliert sein; sie dürfen nur mit einer Sicherheitslampe betreten werden, müssen 150—200 m von anderen Baulichkeiten entfernt und so gelegen sein, daß sie von allen Seiten mit Löschgeräten umfahren werden können. Die Sohle der Lagerräume muß mindestens 6 Decimeter tiefer als die Terrainsohle liegen[2].

Zum Lagern des Petroleums in Verkaufsräumen etc. dienen starke, aus Eisenblech hergestellte und hart verlötete Petroleumbehälter, die auf einem Fuß aus vollem Bleche ruhen (Fig. 17)[3].

Für den Transport des Petroleums auf Fahrzeugen und Eisenbahnen, welcher meist in besonders konstruierten Bassinwagen erfolgt, gelten überall gesetzliche Bestimmungen. Vergl. S. 867.

1) **Zängerle**, *Dingler* 193. *Bd.* 122 (*aus Heinzerling, Gefahren u. Krankheiten in der chem. Industrie* 5. *Heft* 284).
2) **Schädler**, *Technologie der Fette und Oele* (1887).
3) *ibidem* 651.

8. Löschen des brennenden Petroleums.

Zum Löschen brennenden Petroleums oder Benzins eignet sich nicht Wasser, da dieses specifisch schwerer als jenes ist. Empfohlen wird neben dem Luftabschlusse durch Ueberwerfen von Sand Ammoniak und ebenso auf Anraten eines Antwerpener Apothekers das Chloroform. Letzteres hat sich gut bewährt[1].

1) **Heinzerling** *l. c.* 286.

9. Gesetzliche Bestimmungen.

Gesetzliche Bestimmungen regeln die Anlage und den Betrieb der Petroleumraffinerien, sowie Lagerung, Transport und Handel mit den Produkten dieser Industrie.

In Deutschland sind Anstalten zur Destillation von Erdöl nach § 16 der Reichsgewerbeordnung vom 1. Juni 1891 einer besonderen Konzession bedürftig; hierher gehört auch der § 367 Ziffer 4 des R.St.G.B., sowie das deutsche Reichsgesetz vom 14. Mai 1879, betr. den Verkehr mit Nahrungs- und Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie die auf Grund dieses Gesetzes § 5 Abschnitt 5 [§ 5: Für das Reich können durch Kais. Verordnung mit Zustimmung des Bundesrates zum Schutze der Gesundheit Vorschriften erlassen werden, welche verbieten ..... 5. das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum von einer bestimmten Beschaffenheit] erlassene Kaiserl. Verordnung über das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum vom 24. Februar 1882 (s. dieses Handbuch Weyl, Die Gebrauchsgegenstände, Bd. III, Abt. 1, S. 403—405, ferner „die Vorschriften betr. den Abelschen Petroleumprober, herausgegeben von der Kaiserl. Normal-Aichungs-Kommission, Berlin 1883).

In verschiedenen Einzelstaaten sind hierzu Ausführungsbestimmungen ergangen, so in Preußen (25. Januar 1883), Bayern (31. Mai und 8. Juni 1883), Elsaß-Lothringen (27. März 1883). In Preußen ist ferner durch Minist.-Erlaß vom 13. Juni 1885 den Regierungen zur Erwägung gegeben worden, ob nicht auf die Bestellung vereideter Prüfer gemäß § 36 der Gewerbeordnung hinzuwirken sein möchte.

Als Sachverständige dieser Art sind die von dem Bremer Senatskommissar vereidigten und einer obrigkeitlichen Kontrolle unterliegenden Beamten des Testbureaus der Bremer Petroleumbörse anzusehen. Von der polizeilichen Untersuchung der Originalgebinde, welche den Stempel „Bremer Petroleum-Börse, Reichstest“ tragen, kann in Preußen, falls nicht der Verdacht einer nachträglicheu Veränderung des Inhaltes

besteht, in der Regel abgesehen werden. Gleiche Anordnungen sind bezüglich solcher Originalgebinde ergangen, welche mit dem Stempel des Hamburger Wappens und der Umschrift „Hamburger Petroleum-Import, Reichstest“ oder mit dem Stempel des Polizeiamtes zu Lübeck, sowie bezüglich solcher Originalgebinde der Firmen A. Sanders & Cie. in Harburg und Wilh. A. Riedemann in Geestemünde, welche mit dem Harburger Stadtwappen und der Aufschrift „Harburger Petroleum-Import, Reichstest, Polizeidirektion Harburg“ versehen sind [1].

Eine Königl. Allerhöchste Verordnung vom 19. März 1874 für das Königreich Bayern schreibt für die Errichtung von Fabriken oder Werkstätten zur Zubereitung oder Verarbeitung von ungereinigtem Petroleum und seiner Destillationsprodukte u. a. vor:

§ 4. 1) Die Fabrikräume sollen in besonderen, nach allen Richtungen freistehenden, von anderen Gebäuden mindestens 25 m entfernten Gebäuden angelegt werden.

2) Die zur Erwärmung der Apparate dienenden Feuerungen sind so anzulegen, daß die Heizung von außen geschieht; ebenso dürfen die Fabriklokalitäten nur von außen erleuchtet und niemals mit offenem Lichte oder mit brennenden Cigarren oder Tabakspfeifen betreten werden.

3) Die Aufbewahrung der Rohstoffe, soweit diese entzündlich sind, wie der fertigen Produkte, muß in besonderen, ausschließlich hierzu bestimmten Räumen geschehen; die Fabrikationsräume dürfen hierzu nicht benutzt werden.

Weitere Bestimmungen beschäftigen sich mit der Verfrachtung, dem Auf- und Abladen und dem Lagern des Petroleums und ähnlicher Stoffe.

So verlangt § 4 Abschnitt 9 a: Ungereinigtes Petroleum, Petroleumäther, Benzin, Ligroin u. a. dürfen nur in massiv gewölbten Kellern oder in feuersicheren, zu ebener Erde gelegenen Räumen in Quantitäten von höchstens 100 kg aufbewahrt werden und müssen von anderen Waren getrennt sein (gereinigtes Petroleum bis zu 750 kg). Die Keller dürfen, wenn künstliches Licht notwendig ist, nur mit einer Sicherheitslampe betreten werden. Ein Auf- oder Abfüllen dieser Stoffe darf nur bei Tageslicht stattfinden.

Diese Verordnung schreibt ferner vor, daß bei den zur Aufbewahrung dienenden Lokalitäten die Thürschwelle aus Stein hergestellt und circa 20 cm über dem Fußboden erhöht sein muß, daß die Thüren von Eisen und die Fensteröffnungen mit gut schließenden eisernen, von außen schließbaren Läden versehen sein müssen. In allen Lagerräumen muß stets ein der gelagerten Menge entsprechendes Quantum Sand vorrätig gehalten werden. Größere Quantitäten von Petroleum und ähnlichen Stoffen sollen außerhalb der Ortschaften in einzeln stehenden, nicht bewohnten Gebäuden, welche von anderen Häusern mindestens 25 m entfernt sind, gelagert werden. Größere Lagerhäuser müssen mittels 15 cm dicker steinerner Wände in Abteilungen getrennt werden, deren jede ihre besondere Eingangsthür an der äußeren Seite des Gebäudes haben muß.

Aehnliche Verordnungen für das Lagern von Petroleum bestehen auch in anderen Einzelstaaten, so für Hessen eine „Großherzogl. Hessische Verordnung vom 17. Okt. 1868, den Verkehr mit Petroleum und anderen entzündlichen Mineralölen betreffend“, ebenso Polizeiverordnungen für die Zulässigkeit größerer oder kleinerer Mengen derselben in Verkaufslokalen und Vorratsräumen.

Für den Transport von Petroleum und dessen Derivaten, die ein spezifisches Gewicht von mindestens 0,68 haben, sowie für den Transport der Braunkohlen- und Steinkohlenteeröle gelten auf den deutschen Bahnen nachstehende Bestimmungen[3]:

1. Diese Gegenstände dürfen, sofern nicht dazu besonders konstruierte Wagen (Bassinwagen) zur Versendung kommen, nur befördert werden, entweder
   a) in besonders guten, dauerhaften Fässern oder
   b) in dichten Gefäßen aus starkem, gehörig vernietetem Eisenblech oder
   c) unter Beobachtung der an einem anderen Orte mitgeteilten Verpackungsvorschriften in Gefäßen aus Metall oder aus Glas.

2. Während des Transportes etwa schadhaft gewordene Blechgefäße werden sofort ausgeladen und mit dem noch vorhandenen Inhalte für Rechnung des Versenders bestmöglichst verkauft.

3. Die Beförderung geschieht nur auf offenen Wagen. Auf eine Abfertigung im Zollansageverfahren, welche eine feste Bedeckung und Plombierung der Wagendecken erforderlich machen würde, wird eine Beförderung nicht übernommen.

4. Die Bestimmungen der vorstehenden No. 3 gelten auch für die Fässer und sonstigen Gefäße, in welchen diese Stoffe befördert worden sind. Derartige Gefäße sind stets als solche zu deklarieren.

6. Aus dem Frachtbriefe muß zu ersehen sein, daß die im Absatz 2 und 3 der No. XXI aufgeführten Gegenstände ein spezifisches Gewicht von mindestens 0,68 haben. Fehlt im Frachtbriefe eine solche Angabe, so wird angenommen, daß das spezifische Gewicht ein geringeres ist, und finden dann die Beförderungsbedingungen unter No. XXII Anwendung.

XXII. Petroleumäther (Gasolin, Rhigolin etc.) und ähnliche aus Petroleumnaphta oder Braunkohlenteer bereitete, leichtentzündliche Produkte von einem spezifischen Gewicht unter 0,68 dürfen nur befördert werden, entweder
   1) in dichten Gefäßen aus starkem, gehörig vernietetem Eisenbleche oder
   2) unter Beobachtung der Verpackungsvorschriften in X, 1 u. 2 in sonstigen Gefäßen aus Metall oder Glas.

Ein Reskript der Minister für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten und des Innern, betr. den Transport, die Lagerung und Verarbeitung von Petroleum vom 6. Dezember 1862 schreibt für Preußen folgende Vorsichtsmaßregeln für den Transport von Petroleum zu Wasser vor[3]:

§ 1. Die Polizeibehörde des Einladeortes hat zu bestimmen, ob Petroleum in abgesonderten Fahrzeugen geführt werden müsse, oder ob es mit anderen Gütern verladen werden dürfe. Im letzteren Falle hat sie die erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, denen sich der Schiffer zu unterwerfen hat, anzuordnen.

§ 2. Der Führer eines Fahrzeuges, welches Petroleum an Bord hat, darf mit seinem Fahrzeuge nur in einer Entfernung von mindestens 200 Schritt von anderen Fahrzeugen oder von bewohnten Gebäuden anlegen.

Erreicht er den Bestimmungsort, so hat er der Polizeibehörde anzuzeigen, daß das Fahrzeug Petroleum geladen habe, und die Menge des-

selben genau anzugeben. Er hat sodann das Fahrzeug auf den von der Polizeibehörde bestimmten Liegeplatz zu führen und darf diesen Platz ohne Erlaubnis der Polizeibehörde nicht verlassen.

§ 3. Das Löschen der Petroleumladung muß innerhalb der von der Polizeibehörde bestimmten Frist bewirkt werden.

§ 4. Schiffer, welche Petroleum in ihre Fahrzeuge einladen oder überladen, dürfen dies nur an der von der Polizeibehörde bestimmten Stelle bewirken und müssen den Hafen oder Ladeplatz binnen der vorgeschriebenen Frist verlassen.

§ 5. Auf Schiffen, welche Petroleum an Bord haben oder einnehmen, sowie bei der Löschung, Lagerung und Einladung von Petroleum darf Feuer oder Licht nicht gemacht und Tabak nicht geraucht werden.

§ 6. Die Ausladung und Lagerung von Petroleum darf nur auf dem von der Polizeibehörde dazu bestimmten Platze stattfinden.

In ähnlicher Weise ist in der Sitzung der Rheinschiffahrts-Centralkommission vom 9. August 1889 von den Bevollmächtigten der Rheinuferstaaten die Erlassung gemeinsamer polizeilicher Vorschriften über die Beförderung von Petroleum in Kohlenschiffen auf dem Rheine vereinbart worden, die in Bayern durch Erlaß vom 22. Januar 1890 Gesetzeskraft erhielt[4].

Bekanntmachung betreffend polizeiliche Vorschriften für die Beförderung von Petroleum in Kastenschiffen auf dem Rhein. Vom 22. Januar 1890.

1. Offenes Petroleum von weniger als 0,7 spezifischem Gewicht darf in Kastenschiffen nicht befördert werden.

2. Kein Laderaum für offenes Petroleum (Petroleumkasten) darf auf mehr als 98 Proz. des Raumes, welchen er einschliefslich seines etwaigen Doms oder sonstigen Ausdehnungsraums enthält, mit Petroleum gefüllt werden.

3. Auf Kastenschiffen mit Petroleumladung an Bord darf, aufser in den Kajüten, weder Feuer oder offenes Licht gehalten, noch Tabak geraucht werden; auch dürfen auf denselben weder Sprengstoffe noch leicht entzündliche Gegenstände vorhanden sein.

4. Die Verwendung von Kraftmaschinen, welche durch Feuerwirkung in Thätigkeit gesetzt werden, ist auf Petroleumkastenschiffen nicht gestattet.

5. Jedes Petroleumkastenschiff mufs mit einem oberhalb der Wasserlinie um das ganze Fahrzeug laufenden hellblauen Anstrich von 0,3 m Breite versehen sein.

6. In Schleppzügen darf hinter einem Petroleumkastenschiffe kein anderes Fahrzeug geführt werden.

7. Vorbehaltlich der für Häfen, Lade-, Lösch- und Liegeplätze geltenden besonderen Vorschriften dürfen auf dem Strome und an den Ufern Petroleumkasten nur an den dazu von der zuständigen Polizeibehörde bestimmten Stellen gefüllt und geleert werden.

In Oesterreich besteht eine Verordnung vom 1. Juli 1880 und eine weitere vom 15. September 1885 betr. die Regelung des Transportes explodierbarer Artikel auf Eisenbahnen.

In England[5] dürfen nach dem Petroleum-Act 1871 mehr als 40 Gallonen Petroleum nicht ohne Konsens der lokalen Behörde aufgehoben werden, wenn nicht der betr. Ort mehr als 50 Yards von Wohnungen und Güterschuppen entfernt ist. Die lokale Behörde, d. i. in diesem Falle die Municipalität, oder, wo deren keine besteht, die justices assembled at petty sessions, hat außerdem das Recht, besondere Bedingungen hinsichtlich der Aufbewahrung vorzuschreiben.

Strafbar ist jeder Verkauf von Petroleum, welches bei weniger als 100° Fahr. (= 37,77° C.) sich entzündet, wenn nicht an dem Gefäße eine Signatur angebracht ist, welche die leichtere Entzündbarkeit anzeigt.

Die Prüfung des Petroleums soll nach dem Wortlaut des Gesetzes

in der Weise vorgenommen werden, daß man ein mit dem Petroleum gefülltes Blechgefäß in einen mit Wasser gefüllten zinnernen Behälter bringt, und in das Oel ein Thermometer einsenkt. Alsdann erhitzt man den zinnernen Behälter mit einer Spirituslampe, und wenn das Thermometer auf 90° gestiegen ist, so geht man mit einem brennenden Streichholz über das Petroleum weg und wiederholt solches bei noch stärkerer Erhitzung so lange, bis man den Entzündungspunkt des Petroleums festgestellt hat.

In Nordamerika[6] kontrolliert die Verwaltung den Handel mit mineralischen Brennölen und läßt nur die bei mehr als 38° C. entzündbaren Produkte als Leuchtmaterial zu (Gesetz vom Jahre 1867).

In Frankreich ist jetzt maßgebend das Dekret vom 14. Mai 1874. Hier werden von Petroleum und anderen zur Beleuchtung dienenden Kohlenwasserstoffen zwei Arten unterschieden, von deren einer gefordert wird, daß diese Stoffe bei weniger als 35° C. nicht bei Annäherung eines brennenden Streichholzes entflammbare Dämpfe bilden. — Die Raffinerien und Fabriken, sowie die Magazine zu 3000 l gehören in die erste, die zu 1500 bez. 300 l in die zweite und dritte Gefahrenklasse, für die nähere sicherheitspolizeiliche Bestimmungen erlassen sind. Der Handel ist konzessionspflichtig[7].

In Rußland ist durch das Petroleumgesetz von 1886 der Verkauf von allen Destillationsprodukten untersagt, aus denen im Abel-Pensky'schen Apparate bei einer Temperatur unter 28° C. und einem Barometerstande von 760 mm entflammbare Dämpfe sich entwickeln[7].

In Italien darf nach Art. 167 des Regolamento vom 15. August 1890 Petroleum des Handels, das bei 35° C. unter einem Druck von 0,76 mm im Abel'schen Apparat entflammbare Dämpfe abgiebt, nur in Gefäßen verkauft und feilgehalten werden, welche auf rotem Grunde deutlich und unverlöschbar die Aufschrift „entzündlich" tragen. Im Kleinhandel für gewerbliche und therapeutische Zwecke müssen die Gefäße, in denen solches Petroleum verkauft wird, die Aufschrift „Gefährlich für den Hausgebrauch" haben[7].

1) **Würzburg**, *Die Nahrungsmittelgesetzgebung* (1894) 289.
2) **Heinzerling** *Die Gefahren der chemischen Industrie* 303.
3) **Heinzerling** *l. c.* 309.
4) *Gesetz- u. Verordnungsblatt f. d. Königr. Bayern* (1890).
5) **Uffelmann**, *Darstellung des auf dem Gebiete der öffentl. Gesundheitspflege in aufserdeutschen Ländern bis jetzt Geleisteten* (1879).
6) **Felix**, *Hygienische Studien über Petroleum u. seine Destillate, D. V. f. öff. Ges.* 4. *Bd.* 229.
7) **Wernich** *und* **Wehmer**, *Lehrbuch des öffentl. Gesundheitswesens* (1894) 278.

E. Die Industrie der Firnisse, Harze, des Kautschuk und der Guttapercha.

I. Firnisse.

Trocknende fette Oele, Auflösungen von Harzen in diesen oder in Weingeist und Terpentin bezeichnet man als Firnisse, und danach unterscheidet die Technik Oel-, Weingeist- und Terpentinölfirnisse; zu den Oelfirnissen rechnet man auch die Oellackfirnisse.

1. Oelfirnisse.

a) Herstellung.

Einige Oele, namentlich Leinöl, vom Samen des Flachses (Linum usitatissimum), weniger stark auch das Hanföl, Nußöl und Mohnöl, haben die Eigenschaft, an der Luft zu einem durchsichtigen Harz einzutrocknen. Dieses Eintrocknen beruht darauf, daß das Oel Sauerstoff aufnimmt. Um diesen Prozeß, der an der Luft sehr langsam sich vollzieht, zu beschleunigen, erhitzt man das Leinöl für sich oder aber mit Körpern, welche viel Sauerstoff abgeben können. Als solche haben sich die sauerstoffreichen Metalloxyde, Mennige, Bleiglätte, Zinkoxyd, Braunstein, schwefelsaures und borsaures Manganoxyd u. a. bewährt. Man nennt diese Körper Siccative. Man erwärmt das Leinöl mit dem Siccativ, dabei verseift es das Leinöl zum Teil und löst sich auf; das Glycerin wird zerstört. Es bildet sich ein Sediment (Firnissalz), welches aus dem Ueberschuß der zugesetzten Metalloxyde mit den ausgeschiedenen partiell reduzierten Oxyden und dem freigewordenen Glycerin besteht.

Das Kochen des Oeles erfolgt in Kesseln, welche mehr hoch als breit sind. Die Kessel sind mit niedrigen, kegelförmigen Deckeln versehen, welche während des Kochens mittels einer einfachen Vorrichtung hochgezogen und nur im Momente der Gefahr, wenn das kochende Oel überzusteigen droht, herabgelassen werden.

Der Raum, in welchem die Kessel stehen, muß massiv gewölbt ausgeführt sein und darf auch sonst brennbare Gegenstände, wie Holz, nicht enthalten.

Die Kessel sind eingemauert, die Feuerung unter denselben aber nur von außen zugänglich. Rings um den Kessel bringt man eine Galerie an, um das Innere des Kessels bequem und zu jeder Zeit beobachten zu können. Dieselbe dient auch als Standort für den das Rührwerk bedienenden Arbeiter. Diese Galerie sowie die zu derselben führenden Stufen müssen aus Stein oder Eisen ausgeführt sein, niemals aus Holz [1].

b) Gefahren bei der Herstellung.

Wird das Kochen des Leinöls mit den Siccativen auf freiem Feuer vorgenommen, so bilden sich bei höherer Temperatur eine Menge höchst penetranter, übelriechender Dämpfe, unter denen namentlich das Akroleïn sich bemerkbar macht.

Diese Dämpfe machen die Firniskocherei zu einer von den Arbeitern und Adjacenten sehr gefürchteten Fabrikation; denn sie reizen in heftigster Weise Augen, Nasen und Schleimhäute. Auch giebt das Kochen in Kesseln und auf freiem Feuer durch häufiges Ueberkochen zu schweren Verbrennungen, zu Feuersgefahr und bei Verwendung von Bleiglätte zu Bleivergiftungen Anlaß.

c) Verhütung der Gefahren.

Die Entwickelung übelriechender und giftiger Dämpfe läßt sich nahezu vollständig dadurch vermeiden, daß man nach C. W. Vincout das Abkochen in einem geschlossenen kupfernen Kessel, der mit Dampf geheizt wird, vornimmt. Im Innern desselben befindet sich ein Rührwerk, welches das Oel in beständiger Bewegung erhält. Vom oberen Teil des Kessels geht ein Rohr ab, das die entstehenden Dämpfe in den Feuerraum ableitet. Das Eintragen der Siccative findet durch einen mit einem Absperrhahn versehenen Trichter statt.

Eine andere Methode, die Firnissiederei zu einer relativ ungefährlichen zu machen, ist in den Einrichtungen der großen Lack- und Firnisfabrik in Nürnberg von Fr. Engelhardt gegeben, deren Beschreibung und Abbildung wir Oppler[2] verdanken (Fig. 18).

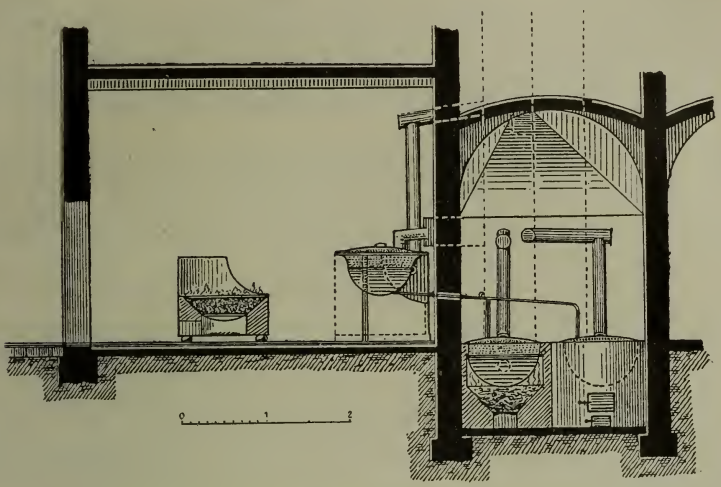


Fig. 18. Transportable Oefen zur Lackbereitung.

Diese Einrichtungen bestehen darin, den Leinölkessel in dem Momente, in welchem Gefahr des Uebersiedens droht, rasch und gefahrlos von der Feuerung zu entfernen, und zwar dadurch, daß man den auf Schienen fahrbaren Feuerungsofen von dem eingemauerten Kessel wegschiebt; von dem Deckel des Kessels führt ferner ein Dunstrohr nach einer Oeffnung des Kamins, vom Boden des Kessels leitet ein Ablaßrohr mit Hahn den fertig gesottenen Inhalt nach dem tiefer liegenden Siccativkessel im Nachbarraum. Auch von diesen Kesseln führen Dunstrohre nach dem Schornstein. Gleichzeitig besteht eine Lüftungseinrichtung, welche den Zweck hat, die sich bei dem Leinölkochen entwickelnden übelriechenden Dämpfe unschädlich zu machen.

Dieselbe Fabrik lehrt uns auch die durch das Lagern von Firnissen stets drohende Feuersgefahr wirksam zu umgehen. Ihre Lagerräume bestehen aus oberirdischen Tonnengewölben, welche massiv aus Sand- und Backsteinen erbaut sind; die Gewölbe sind von außen mit Cement übergossen und dieser nochmals mit Dachpappe überzogen. Es sind fünf durch Brandmauern getrennte Abteilungen vorhanden; diese Mauern haben innen einen Luftraum, der nach oben in einen Schlot mündet; jede Abteilung hat eiserne Doppelthür, zwei eiserne Fenster mit starkem Glase und eisernen verschließbaren Läden.

Mustergiltig sind auch die Einrichtungen der Königlich Preußischen Staatseisenbahn-Verwaltung zur Vermeidung der Gefahren der Firnissiederei[3]:

1) Ist eine vollständige Trennung des Kochraumes und des Feuerungsraumes durch eine Brandmauer herbeigeführt.

2) Sind verschiebbare Rauchfänge angeordnet, welche während des Kochens auf den Kessel niedergelassen worden und die sich entwickelnden Dämpfe ins Freie leiten.

3) Kann das in dem zugedeckten Kessel befindliche Rührwerk von außen bedient werden.

4) Befinden sich Klappen in den Rauchfängen, mittels deren der Luftzutritt zu dem kochenden Oel abgesperrt und bei etwa eintretender Entzündung der Oeldämpfe die Flamme erstickt werden kann.

5) Ist eine Ablaßleitung angebracht, mittels deren der Kesselinhalt in einen außerhalb des Gebäudes befindlichen Behälter abgelassen werden kann.

Die Genehmigungsbedingungen für eine Firnisfabrik im Bezirk Merseburg-Erfurt schreiben folgendes vor[4]:

1) Vor den Fenstern der zur Firnissiederei bestimmten Räumlichkeiten sind von außen eiserne Läden anzubringen.

2) Der Fußboden dieser Räumlichkeiten ist mindestens 10 cm tiefer zu legen als die Schwellen der Eingänge.

3) Die zu den Räumlichkeiten führenden Thüren sind in Steinfalzen aus Eisenblech derart herzustellen, daß sie nach außen aufschlagen.

4) Der zur Bedienung der Feuerstätte angelegte Gang darf nicht in unmittelbarer Verbindung mit dem Siederaum stehen, muß Tageslicht, genügende Ventilation und einen bei Ausbruch eines Brandes sicheren Ausgang erhalten.

5) Die Schürlöcher der Feuerung müssen außerhalb der Arbeitsstätte liegen.

6) Der zur Kochung von Leinöl bestimmte Raum ist von angrenzenden Arbeitsräumen (insbesondere einem zur Lacksiederei etwa bestimmten Raum) durch eine massive Wand zu trennen.

7) Der projektierte Schornstein ist auf jederzeitiges Verlangen der Polizeiverwaltung zu erhöhen.

8) Die Firnissiederei hat in einem Kessel stattzufinden, welcher — abgesehen von der Oeffnung des Abzugsrohres und einer im Deckel befindlichen Klappe — vollständig geschlossen ist.

9) In diesen Kessel dürfen ausschließlich reines Leinöl und Trockenmittel gebracht werden.

10) Die sich bei der Firnissiederei entwickelnden Dämpfe dürfen nicht in den Schornstein, müssen vielmehr durch ein mit mindestens zwei herausnehmbaren Drahtnetzen versehenes Rohr unter die Feuerung geleitet werden.

11) In dem Siederaum ist ein größerer eiserner Kasten aufzustellen, welcher stets mit Sand gefüllt sein muß.

Der Betrieb der Lacksiederei ist nur nach Erteilung einer besonders einzuholenden Erlaubnis statthaft.

Die Rückversicherungsabteilung des Verbandes öffentlicher Feuerversicherungsanstalten verlangt von den Firnis- und Lackfabriken, daß die Bereitung von Firnis u. dergl. nur in einem durch Brandmauern abgesonderten oder mindestens 5 m entfernt liegenden Gebäude oder in einem lediglich zu diesem Zwecke benutzten feuersicheren Raum geschehe, ferner daß die Rohprodukte und fertigen Fabrikate in feuersicherer Entfernung von allen Gebäuden im Freien lagern oder in einem mindestens 10 m von den anderen Gebäuden

entfernten oder durch Brandmauern von denselben getrenntem Raume oder in massiv gewölbten Kellerräumen aufbewahrt werden.

2. Oellackfirnisse.

a) Herstellung.

Durch Zusatz von Harzen und Terpentinöl zu den gewöhnlichen Oelfirnissen erhält man die Oellackfirnisse. Dazu kommen besonders Kopal und Bernstein zur Verwendung, welche zu diesem Zwecke vorher durch Schmelzung in die lösliche Form gebracht werden müssen.

1) Bernsteinfirnis. Bernstein und konzentrierte Schwefelsäure werden gemischt und in Glasretorten, die im Sandbade ruhen, geschmolzen; es entwickeln sich mit schwefliger Säure gemischte Wasserdämpfe, dann geht eine ölige Substanz und Bernsteinsäure über; außerdem finden sich geringe Mengen von Ameisensäure, Essig- und Buttersäure. Die ölige Substanz ist ein gutes Lösungsmittel für Harze.

Schwarzer Bernsteinfirnis entsteht durch Kochen von geschmolzenem Asphalt und Bernstein mit heißem Leinöl unter Zusatz von Bleiglätte, Bleizucker und Mennige.

2) Kopalfirnis. Kopal wird auf freiem Feuer geschmolzen; es entwickelt sich Wasserdampf mit Essig- und Ameisensäure, dann ein Oel, welches auch Kopal gut löst und schwer kondensierbar ist, und schließlich ein leicht kondensierbares Oel, das sog. schwere Kopalöl; auch dieses ist ein Lösungsmittel für Harze. Besser wird auch der Kopal in einem Sand- oder Luftbad geschmolzen.

Die so geschmolzenen Harze werden in Terpentinöl unter Zusatz von Oelfirnis gelöst und geben so die Oellackfirnisse.

b) Gefahren bei der Herstellung.

Die beim Schmelzen der Harze sich entwickelnden flüchtigen Stoffe wirken auf die Respirationsorgaue der Menschen sehr nachteilig; das beim Kopalschmelzen sich bildende ätherische Oel bewirkt Kopfschmerz und Benommenheit bis zur Betäubung. Die Reizung der Respirationsorgane kann nach Eulenberg[8] bei manchen Arbeitern in Bluthusten übergehen. Die Verwendung von Bleipräparaten bei der Herstellung dieser Firnisse involviert die Gefahren der Bleiintoxikation. Bernsteinöl bewirkt Fieber und heftige Gastroenteritis[5].

c) Verhütung der Gefahren.

Es ist für zweckmäßige Konstruktion der Schmelzkessel und möglichst vollständige Kondensation oder Verbrennung der Dämpfe Sorge zu tragen. Man verwendet zweckmäßig Kessel mit konkavem Deckel, in welchen ein Rührer eingelassen wird; die Dämpfe treten in ein Rohr, das mit einem im Freien stehenden Kondensator in Verbindung steht; die kondensierbaren Dämpfe werden hier verdichtet, die von ihnen ausgeschlossenen Dämpfe aber in die Feuerung geleitet und hier vernichtet.

Die Apparate zur Destillation der Harze sind gleich denen bei der Petroleumdestillation (S. 854) beschriebenen. Sie bestehen aus eisernem Kessel mit niedrigem Helm, einer Kühlvorrichtung und einer Vorlage.

Zum Schutze der Anwohner empfiehlt es sich unter allen

Umständen die Anlage solcher Lacksiedereien nur entfernt von menschlichen Wohnungen zu konzessionieren.

3. Weingeistfirnisse.

Weingeistfirnisse sind Auflösungen von Harzen, wie Mastix, Dammar, Gummilack, Schellack u. a. in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Benzol, Petroleumäther etc. Die Darstellung im Großen geschieht in einer Destillierblase mit Helm und Schlangenrohr, um das bei der Auflösung des Harzes sich verflüchtigende Lösungsmittel wieder zu gewinnen. Man erhitzt im Wasserbade und erleichtert das Lösen des Harzes durch die Bewegungen eines Rührers; den abgezogenen Firnis läßt man durch ein Florsieb laufen und filtriert ihn mittels Fließpapiers. Die Harze werden gepulvert und mit Glaspulver gemengt, um das Zusammenballen des Harzpulvers zu verhüten. Die fertigen Firnisse werden durch verschiedene Farben nach Bedarf und Anwendungsweise gefärbt.

Gesundheitliche Belästigungen sind mit dieser Fabrikation nicht verknüpft. Nur durch Einatmen des feinen Glasstaubes können Mandel- und Rachenentzündungen hervorgerufen werden.

4. Kautschukfirnisse.

Kautschukfirnisse stellt man her durch Auflösen von 1 Teil Kautschuk in 1 Teil Erdöl und Zusatz von 2 Teilen Kopalfirnis, oder man maceriert 2 Teile Kautschuk mit 1 Teil Aether, löst unter Erwärmen im Wasserbad und fügt je 2 Teile Leinöl und Terpentinöl hinzu. Auch durch Lösung in geschmolzenem Dammarharz oder Kolophonium und heißem Leinöl oder mit Hilfe von Terpentinöl erhält man brauchbare Firnisse. Notwendig dabei ist nur, daß der in Anwendung kommende Kautschuk vollständig trocken sei, was am besten bei 40—50° geschieht [6].

Ein solcher mit Terpentin und alkoholischer Schellacklösung hergestellter Kautschukfirnis eignet sich sehr gut zu Holzanstrichen, da sie einen Metallglanz verleihen und das Holz gegen Wasser, Wein, Bier, Essig, schwaches Seifenwasser etc. widerstandsfähig machen [7].

Gesundheit und Leben der Arbeiter sind bei dieser Fabrikation nicht gefährdet.

5. Terpentinölfirnisse.

Die Auflösung der Harze in Terpentinöl geschieht im Sandbade unter Zusatz von Quarz- oder Glaspulver.

In sanitärer Hinsicht ist für dicht geschlossene Gefäße, vollständige Kondensation der übergehenden Terpentindämpfe und Anlage der Feuerung außerhalb der Arbeitsräume Sorge zu tragen und dies als Bedingung für die Anlage dieser Firnissiedereien zu machen.

Die Verwendung der Firnisse.

Die Firnisse dienen zum Ueberziehen von Anstrichen, Möbeln, Oelgemälden u. a., zum Lackieren von Wagen, Maschinenteilen, zum Ueberziehen von Karten und Kupferstichen; sie finden Verwendung bei der Fabrikation von Oelfarben, Buchdrucker- und Lithographenschwärze, von Oelkitten, ganz besonders aber bei der Fabrikation von Wachstuch und Linoleum.

In den Wachstuchfabriken werden die Lacke auf Zeuge aufgestrichen und diese an der Sonne oder in erwärmten Räumen ge-

trocknet. Dabei entwickeln sich unangenehme Dünste und Gerüche, wegen deren solche Fabriken in Städten meist nicht geduldet werden.

Die Linoleumfabrikation beruht auf der Mischung fein gemahlenen Korkes mit Leinöl und vielleicht auch anderer Klebestoffe zu einer breiigen Masse, welche auf einer Leinenunterlage ausgebreitet und durch Walzen zu einem pappeartigen Stoffe geformt wird.

Zu den wichtigsten hier in Frage kommenden Lösungsmitteln gehört der Spiritus. Im Deutschen Reiche muß der zu gewerblichen Zwecken benutzte Spiritus genußunfähig, d. i. denaturiert werden (vergl. S. 834). Da aber die vorgeschriebenen Denaturierungsmittel (Pyridinbasen) bei der Verarbeitung der Lacke sehr störende und nachteilige Folgen für die Arbeiter mit sich bringen würden, sind für den bei der Herstellung der Lacke zu verwendenden Spiritus andere Denaturierungsmittel zugelassen worden.

Die diesbezüglichen gesetzlichen Bestimmungen sind folgende:

1) Bekanntmachung des Bundesrats vom 5. Dez. 1887, betreffend die Denaturierung des Branntweins:

1) daß als allgemeines Denaturierungsmittel im Sinne des § 8 des Regulativs, betr. die Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen etc. Zwecken (vom 27. September 1887), ein Gemisch von 5 Teilen Holzgeist und 1 Teil Pyridinbasen verwendet werden darf, welches dem zu denaturierenden Branntwein in dem Verhältnis von 2,5 l zu je 100 l reinen Alkohols zugesetzt wird;

2) daß zur Herstellung des allgemeinen Denaturierungsmittels (vergl. Ziff. 1) Holzgeist in der dem Beschluß des Bundesrats vom 7. Juli 1881 — Central-Blatt S. 282 — entsprechenden Beschaffenheit verwendet werden;

3) die im § 19 des vorbezeichneten Regulativs zeitweilig zugelassene Denaturierung des Branntweins mit Holzgeist von der gleichen Beschaffenheit unter den daselbst vorgeschriebenen Beschränkungen und Maßgaben noch weiter stattfinden darf;

4) daß allen Gewerbetreibenden, welche Lacke oder Polituren bereiten, die Denaturierung des dazu zu verwendenden Branntweins mit 0,5 Proz. Terpentinöl auch dann gestattet werden darf, wenn die Lacke oder Polituren nicht zur Verarbeitung im eigenen Fabrikationsbetriebe (§ 10 des Regulativs), sondern zum Handel bestimmt sind.

2) Ein zweiter Beschluß des Bundesrates vom 21. Juni 1888 bestimmt im Absatz 9 folgendes:

9. Zur Herstellung von Brennglasur darf die Denaturierung mit einer Lösung von 1 Gewichtsteil Schellack und 2 Gewichtsteilen Alkohols von 95 Proz. zugelassen werden, welche dem Branntwein in dem Verhältnis von 20 Proz. zuzusetzen ist.

Für den zur Bereitung dieser Schellacklösung verwendeten Alkohol ist Steuerfreiheit zu gewähren.

3) Durch Beschluß des Bundesrates vom 5. Dez. 1889 wird ferner bestimmt:

a) Die Steuerfreiheit für den zur Herstellung von Lacken und Polituren verwendeten Branntwein wird, wenn die Lacke und Polituren nicht zur Verarbeitung im eigenen Fabrikationsbetriebe, sondern zum Handel bestimmt sind, nur unter der Bedingung gewährt, daß dieselben mindestens 10 Proz. an Schellack oder sonstigen Harzen enthalten.

b) Die in Zweifelsfällen vorzunehmende Ermittelung des Gehaltes an Schellack oder sonstigen Harzen hat nach Maßgabe der nachstehenden Anleitung zu erfolgen:

„10 g der zu untersuchenden Flüssigkeit sind auf dem Wasserbade bis zum Verdunsten des Alkohols zu erwärmen und hierauf im Trockenschrank 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 100 — 105 ° zu erhitzen, worauf mindestens 1 g fester Rückstand verbleiben muß."

1) **Lohmann**, *Die Fabrikation der Lacke und Firnisse* (1890) 77.
2) **Oppler**, *Chemische, Glas- und keramische Industrie, Ber. ü. d. Allg. D. Ausst. f. Unfallv. Berlin* 1889, 118.
3) **Oppler**, *ibidem* 117.
4) *Jahresberichte der Fabrikinspektoren* (1891) 234.
5) **Seydel**, *Kasuistische Mitteilungen aus der forensischen Praxis, V. f. ger. Med.* (1888) 430.
6) *Bayr. Industrie- u. Gewerbeblatt* (1892) 24. *Bd.* 425.
7) *Dingler* (1892) 286. *Bd.* 192.
8) **Eulenberg**, *Handb. d. Gewerbehyg.* (1876) 456.

II. Harze.

Eine Reihe von Bäumen und Sträuchern, besonders die in fast allen Ländern einheimischen Nadelhölzer bergen in ihrem Innern in besonderen Gängen einen Balsam, der an der Luft erhärtet und im gewöhnlichen Leben als Harz bezeichnet wird. Diese Harze betrachtet man als entstanden durch Einwirkung von Sauerstoff auf ätherische Oele; sie enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff wenig Sauerstoff und stellen ein Gemenge von verschiedenen harzartigen Körpern, oft mit ätherischem Oele, gummiartigen oder anderen Bestandteilen gemischt, dar; sie sind unlöslich in Wasser, besser löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei gelinder Wärme, zersetzen sich aber bei höherer Temperatur, sind in reinem Zustande geschmack- und geruchlos, entzündlich und verbrennen mit leuchtender rußender Flamme. Bei der trockenen Destillation liefern sie einen flüssigen Kohlenwasserstoff, das Harzöl [1].

Man unterscheidet Weichharze oder Balsame und Hartharze. Der Repräsentant der ersten Gruppe ist der Terpentin, Vertreter der letzteren sind der Schellack und der Asphalt, und soll deshalb von diesen, als den hygienisch wichtigsten, im nachfolgenden besonders die Rede sein.

In chemischer und pharmaceutischer Hinsicht aber nicht minder von Bedeutung ist der Perubalsam, eine syrupdicke, braune, angenehm riechende Flüssigkeit, welche durch Anschneiden der Stammrinde von Toluifera (Myroxylon) Pereira gewonnen wird; er enthält neben Harz Zimmetsäure, Benzoësäure und Styracin. Ferner der Storax. Er wird aus der Rinde von Liquidambar orientalis durch Auspressen in der Wärme gewonnen, enthält Styrol, Styracin, Benzoësäure und Harz. Der Copaivbalsam von Copaivera-Arten Südamerikas, der Tolubalsam, das Benzoëharz, Kopal, Aloë, Jalapenharz und Mastix gehören gleichfalls zu den Weichharzen.

Von anderen Harzen verdienen noch Erwähnung, da sie großenteils in der Therapie Verwendung finden, das Ammoniakgummi, welches beim Schmelzen mit Kaliumhydrat neben flüchtigen Fettsäuren und Oxalsäure Resorcin liefert; das Galbanumharz, der Stinkasant

(Asa foetida), Euphorbium, Elemiharz, Gummigutt, Weihrauch und Myrrhe. Als fossiles Harz verdient noch Beachtung der Bernstein, der an der Ostseeküste gefunden wird und neben Harz Bernsteinöl und Bernsteinsäure enthält.

Ausgedehnte technische Verwendung haben aber von allen diesen nur die folgenden gefunden:

1. Terpentin.

a) Vorkommen, Gewinnung und Verarbeitung[1].

Die verschiedenen Fichten- und Tannenarten, Pinus abies, Pinus sylvestris, Pinus picea u. a. enthalten, oft schon äußerlich sichtbar, an wulstartig aufgetriebenen Stellen der Rinde gewöhnlich am unteren Ende des Stammes, in eigenen Harzgängen den Terpentin. Dieser fließt nach dem Bersten der Rinde oder aber nach Einschnitten in dieselbe als dicker Saft aus. Zu seiner Gewinnung, welche planmäßig betrieben wird, ziehen die Harzscharrer oder Pechler im Frühjahr in den Wald und hauen in die etwa 30-jährigen Stämme mit Beilen eine etwa 0,5 m lange und ca. 7 cm breite und halb so tiefe Rinne, aus welcher den Sommer über das Harz ausschwitzt. Der ausfließende Balsam fließt in Gruben am Fuße des Stammes und wird im Oktober gesammelt. Der nach dieser Zeit noch ausfließende Terpentin erhärtet und liefert so das gemeine Harz oder Rohharz, das, umgeschmolzen und gereinigt, das sog. weiße und gelbe Harz oder das weiße und gelbe Pech giebt. Dieses wiederum besteht aus Terpentinöl, Harz und Wasser. Wird ersteres daraus abgeschieden, so resultiert der sog. gekochte Terpentin, welcher bei vorsichtigem Schmelzen bis zur Entfernung des Wassers das Colophonium liefert. Bei der Destillation mit Wasser bildet sich aus dem Terpentin das Terpentinöl und der gekochte Terpentin bleibt zurück.

Außer dem schon natürlich oder durch Einschnitte in die Rinde gewonnenen Harze erhält man solches auch durch trockene Destillation der harzreichsten Teile der Nadelhölzer. Diese sog. „Teerschweelerei“ wird in Meilern, Gruben oder Oefen vorgenommen.

Die Destillation geschieht in eisernen Kesseln mit niedrigem Helm, an welche eine Kühlvorrichtung und Vorlage angeschlossen sind.

Zum Lagern des Terpentins eignen sich am meisten Reservoirs von Schwarzblech, welche in überwölbten Räumen aufgestellt, überirdisch mittels Trichter und eiserner Röhren anzufüllen sind[2].

b) Verwendung des Terpentins und des Terpentinöls.

Terpentin und namentlich das Terpentinöl finden ausgedehnte Verwendung bei der Fabrikation von Kitten und Firnissen, für Lacke zum Anrühren vieler Farbstoffe (Porzellanmalerei) und zur Herstellung von Siegellack. Es giebt fast keinen Industriezweig, der nicht bei dieser oder jener Manipulation des Terpentinöls bedürfte; so kommen Lackierer, Anstreicher, Maler, Färber, Drucker u. a. in Berührung mit demselben.

Das Kolophonium giebt bei der Destillation organische Säuren, ein ätherisches Oel (Harzessenz) und schwere Oele, welche mit feinem Kalkpulver versetzt, als Wagenschmiere Verwendung finden; auch zur Erzeugung von Druckerschwärze und verschiedenen Sorten Brauerpech wird das Harzöl benutzt. Erwähnung verdient auch die Anwendung des Kolophoniums zur Bereitung von Pflastermassen.

Therapeutisch wird besonders das Terpentinöl (das officinelle Ol. Terebinth. rectificatum) verwendet zu Inhalationen bei putriden Prozessen der Atmungsorgane, bei chronischen Katarrhen, Diphtherie, Blasenkatarrh und Neuralgien. Das rohe Terpentinöl gilt als chemisches Gegengift gegen Phosphor (S. 779). Aeußerlich wurde es empfohlen bei Rheumatismen, Erysipel und Hornhauttrübungen.

c) Toxische Eigenschaften des Terpentinöls.

Versuche über die Wirkung des Terpentinöls im Tierkörper haben Liersch[3], Eulenberg[2], Kobert[7], Fleischmann u. a. angestellt.

Den Einfluß des Terpentinöls auf den menschlichen Organismus zu studieren, war mannigfach Gelegenheit geboten. Die Litteratur verfügt über eine große Anzahl von Vergiftungsfällen durch Terpentindämpfe, und auch physiologische Versuche über die Wirkungen der Terpentininhalationen wurden in einwandsfreier Weise angestellt. Es gebührt Hirt[5, 6] das Verdienst zuerst den Menschen als Versuchsobjekt hierfür benutzt und den Einfluß verschiedenartig angestellter Inhalationen studiert zu haben. Nach seinen Versuchen wirkt kurzdauernde Einatmung zuerst erregend auf Respiration und Cirkulation, danach verlangsamend; nach einigen Minuten trat Kopfschmerz, Ohrensausen und Beunruhigung auf; nach beendeter Inhalation blieb noch Mattigkeit und Uebelkeit zurück; die dem Experimente folgende Nacht war unruhig und schlaflos. Hier wurden also anfangs Atmung und Herzbewegung, später Gehirn und Rückenmark schädlich beeinflußt. Bei lange dauernden Inhalationen geringer Mengen von Terpentinöl beobachtet man in einer Reihe von Fällen Husten, Brustschmerz und Abmagerung (Lungenschwindsucht?), in seltenen Fällen macht sich ein dauernder übler Einfluß auf Magen und Darmkanal bemerkbar; das uropoetische System wird bisweilen in Mitleidenschaft gezogen; daneben kommt es zu Kopfschmerzen, Augenflimmern, Ohrensausen und anderen nervösen Erscheinungen. Andere hinwiederum ertragen ohne den geringsten Nachteil die länger dauernden Einatmungen von Terpentindämpfen.

d) Gesundheitsstörungen bei Arbeitern, die mit Terpentinöl beschäftigt sind.

Während einzelne Beobachter (Chevallier, Lévy) in Fabriken, wo starker Terpentindunst herrschte, die Arbeiter sämtlich gesund und weder von seiten der Respirationsorgane noch von seiten des Centralnervensystems bei solchen, die 6—12 Jahre in der Fabrik thätig waren, Erscheinungen fanden, beobachteten andere bei Menschen, welche den Dämpfen länger ausgesetzt sind, leichte und schwere Reizerscheinungen der Respirationswege und auch Allgemeinerscheinungen, wie Benommenheit, Schwindel, Kopfschmerz, Schlafsucht und Nausea. Schuler[4] sah in Baumwollfabriken, in welchen mit Terpentinöl gelöste Farben zum Zeugdruck verwendet wurden, die Arbeiter auffallend abmagern; sie verloren ihren Appetit, klagten über beständigen Durst ohne Bedürfnis nach vieler Flüssigkeit; der Stuhl wurde unregelmäßig, meist retardiert, der Urin dunkel gefärbt (ohne Veilchengeruch); der Puls wurde schneller; über Schlaffheit aller Glieder, Kraftlosigkeit, eingenommenen Kopf wurde geklagt; bei

heftiger Affektion begannen die Arbeiter zu zittern. Genesung erfolgte erst, wenn sie einige Zeit ihre Arbeit ausgesetzt hatten.

Wird Terpentinöl in größeren Mengen in den Magen eingeführt, so kann es zu Erbrechen, Durchfall und Leibschmerzen Anlaß geben; auch wird dann die Niere gereizt[8], das Urinieren erschwert[9], und der Urin riecht nach Veilchen.

Jedenfalls spielt beim Terpentinöl die Idiosynkrasie eine Rolle; es sollten deshalb Arbeiter, welche die Dämpfe desselben einmal nicht vertragen haben, die Arbeit mit demselben aufgeben; ganz besonders pflegen auch nervöse, hysterische Frauen durch Terpentinöl schwer affiziert zu werden.

2. Der Schellack.

Dieses Hartharz ist technisch besonders wichtig wegen seiner Verwendung bei der Fabrikation von Siegellack. Siegellack ist ein Gemisch von Schellack, Kolophonium, Kreide und färbenden Bestandteilen. Der Siegellack wird beim Erwärmen biegsam, schmilzt in der Hitze ohne zu kohlen und bewahrt nach dem Erkalten seine Elasticität. In der Regel mischt man 5 Teile Schellack und 1 Teil venetianisches Terpentin mit etwas Kreide und Farbstoff; die Mischung wird zusammengeschmolzen, umgerührt, bis der Lack am Rande des Gefäßes zu erkalten beginnt und dann in schwach geölte Blechformen ausgegossen.

Dieser Industriezweig ist für die Gesundheit der Arbeiter kein schädlicher. Gefahren drohen nur aus der Verwendung gesundheitsschädlicher Farben (vergl. 3. Bd. 367 ff. und 8. Bd. 844 dies. Hdbchs.). Zinnober ist wegen der bei der Verbrennung auftretenden Quecksilberdämpfe und der schwefligen Säure, Schwefelarsen und Schweinfurter Grün wegen der Arsendämpfe zu vermeiden; es kann dies um so mehr geschehen, als die jetzige Farbenindustrie eine große Anzahl hierzu sich eignender und unschädlicher Farben liefert.

3. Der Asphalt.

Bereits bei Besprechung des Steinkohlenteers (S. 827) wurde des Asphalts und seiner technischen Verwertung gedacht; es erübrigt hier nur noch hervorzuheben, daß Asphalt auch in der Natur (als Erdharz, Judenpech: im Toten Meer, Trinidad u. a. O.), wohl durch Oxydation von Erdöl entstanden, vorkommt. Er stellt eine formlose, bituminöse, braunschwarze bis pechschwarze, feste, harzartig glänzende Masse dar, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Aetzlaugen teilweise und in Petroleumbenzin, Terpentinöl u. a. Kohlenwasserstoffölen leicht löslich; er brennt mit leuchtender rußender Flamme und liefert bei der Destillation zuerst Wasser und flüssiges Oel (Petrolen) und danach Asphaltöl. Asphalt ist der Ausgangspunkt einer großen und wertvollen Industrie und besonders der Baukunst nutzbar geworden. Die pulverisierten Asphaltsteine werden in eisernen Kesseln erhitzt, eventuell unter Zusatz von Teer geschmolzen, mit Kies, Kalk und Sand versetzt und dann zur Pflasterung verwendet. Außerdem dient Asphalt auch zur Herstellung von schwarzem Lack, zum Aetzgrund für Kupferstecher, in der Oelmalerei und anderen kleinen Betrieben.

Gesundheitsschädigungen werden bei der Asphaltkocherei kaum beobachtet; denn wenn auch die dabei sich

entwickelnden Dämpfe die Schleimhaut reizen, so ist diese Reizung doch eine geringe und um so weniger schädlich, als die Arbeit stets in freier Luft vorgenommen wird.

1) **Carl Schädler**, *Die Technologie der Fette und Oele der Fossilien (Mineralöle), sowie der Harzöle und Schmiermittel* (1887) 855.
2) **Eulenberg**, *Handbuch der Gewerbehygiene* (1876) 648.
3) **Liersch**, *Zur Vergiftung durch Terpentindunst, Casper's Vierteljahrsschr.* 22. *Bd.* 232.
4) **Schuler**, *Die glarnerische Baumwollindustrie und ihr Einfluſs auf die Gesundheit der Arbeiter, D. V. f. öff. Ges.* (1872) 4. *Bd.* 90.
5) **Hirt**, *Die Gasinhalationskrankheiten und die gewerblichen Vergiftungen, Pettenkofer's Handb. der Hyg. u. d. Gewerbekrankheiten* (1882) 78.
6) **Hirt**, *Die Gasinhalationskrankheiten und die von ihnen besonders heimgesuchten Gewerbe- und Fabrikbetriebe* (1873).
7) **Kobert**, *Lehrbuch der Intoxikationen* (1893).
8) **Gläser**, *Zeitschr. f. klin. Med.* (1892) 21. *Bd.* 388.
9) **Reinhard**, *Ein Fall von Terpentinintoxikation infolge Einatmens von Terpentinöl, Dtsch. med. Wochenschr.* (1887) *No.* 13.
10) **Lohmann**, *Die Fabrikation der Lacke u. Firnisse* (1890) 38.
11) *Chem. Zeitung* (1881) 209.

III. Kautschuk.

1. Vorkommen und Gewinnung von Kautschuk.

Kautschuk kommt in dem Milchsaft vieler, namentlich tropischer Pflanzen (Siphonia elastica, Ficus indica u. s. w.) reichlich vor [1].

Man gewinnt denselben, indem man in die Bäume Einschnitte macht und den ausfließenden Milchsaft in geeigneten Gefäßen auffängt und erstarren läßt [2].

2. Eigenschaften.

Reiner Kautschuk ist eine Kohlenwasserstoffverbindung unbekannter Konstitution. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, elastisch und etwas klebrig, wird bei Abkühlung härter, weniger dehnbar, ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, besser in Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Terpentin, am besten in einer Mischung von 6—8 Teilen Alkohol und 100 Teilen Schwefelkohlenstoff, löst sich auch in schmelzendem Naphtalin und vielen Oelen. Bei starker Hitze wird er klebrig und weniger elastisch. Wird Kautschuk mit Schwefel behandelt, so wird er bedeutend elastischer und heißt dann vulkanisierter Kautschuk.

3. Kautschukfabrikation.

Die fabrikmäßige Verarbeitung des Kautschuks beginnt mit einer gründlichen Reinigung desselben. Dies geschieht durch Kochen unter Zusatz von Aetzkalk, Chlorkalk oder Aetznatron. Gleichzeitig wird der Kautschuk in besonderen Maschinen, zwischen gerauhten gußeisernen Walzen, in Stücke von $^1/_4$—$^1/_2$ Pfund zerrissen, unter fortwährender Wasserspülung ausgedehnt und zu dünnen Platten ausgewalzt. Nach dem Trocknen werden diese Stücke wieder vereinigt; dies geschieht nach älterem Systeme in der sog. Knetmühle (Wolf) [2], einem eisernen, mit vorstehenden Zapfen versehenen Cylinder, der, in einer verschlossenen Trommel rotierend, durch heiße Dämpfe erhitzt wird, oder aber nach neuerem Systeme in einem Walzwerke.

Um den Kautschuk technisch besser verwerten zu können, vor allem um dessen Elasticität auch in der Kälte zu erhalten, wird er vulkanisiert.

Dies geschieht nach zwei Methoden: entweder mischt man den Kautschuk mit Schwefel, eventuell auch mit Zinkoxyd, Schwerspat, Bleiglätte, Kreide u. a. auf den Mischwalzen und erhitzt diese Masse einige Zeit im Luft- oder Dampfbade auf 120—136° in besonderen Kesseln, oder aber man taucht die im wesentlichen fertig geformten Gegenstände in eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür. Für die Herstellung der gewöhnlichen Gummiwaren wird dem Kautschuk 9—17 Proz., für die Gewinnung des Hartgummis bis 32 Proz. Schwefel und Schwerspat, Gips u. dergl. zugemischt [3]. Das Porös- und Blasigwerden verhütet man am besten durch Zusatz von $^1/_2$—1 Proz. Aetzkalk [3]. Beim Vulkanisieren nach der zweiterwähnten Methode giebt man den Kautschuk in ein Gemenge von 40 Teilen Schwefelkohlenstoff und 1 Teil Schwefelchlorür und hängt ihn danach in einer 21° warmen Kammer bis zum völligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs auf. Durch Kochen der meist fertigen Kautschukwaren in Kali- oder Natronlauge entfernt man den überschüssigen Schwefel; es bildet sich dabei Schwefelleber, welche zu massenhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas Anlaß geben kann.

In der Technik ist es oft nötig, sich Lösungen von Kautschuk herzustellen; die gebräuchlichsten Auflösungsmittel sind Petroleumbenzin, Steinkohlenbenzol allein oder mit Zusatz von Terpentinöl und der Schwefelkohlenstoff. Der durch diese Mittel erweichte Kautschuk wird zwischen kleinen Walzen bearbeitet; diese bewegen sich in Trögen, die sich über einem eisernen, durch Wasserdämpfe erhitzten Kasten befinden.

4. Verwendung des Kautschuks.

Kautschuk findet in der Technik und Industrie so mannigfache Verwendung, daß es nicht möglich ist, alle Gegenstände, die aus demselben gefertigt werden, einzeln aufzuzählen: Kautschukfäden und -bänder, Gewebe, Handschuhe, Schläuche, Schuhe, Luft- und Wasserkissen, Bälle, Spritzen, Spielwaren, Puppen, Saughütchen, Klappen, Verdichtungsplatten, Fußteppiche, Treibriemen, Billardbande, Federn für Wagen, Schlösser u. dergl., Puffer für Eisenbahnen, Kautschukringe, Druckerwalzen für lithographischen und gewöhnlichen Druck, Farbwalzen für Zeug- und Tapetendruckereien, Radiergummi und Gummistempel sind die wichtigsten Erzeugnisse der Kautschukindustrie.

Hartgummi dient als Ersatz von Elfenbein, Horn und Holz; es wird benutzt zur Herstellung von Kämmen, Stethoskopen, Linealen, Flöten u. a., ist ein guter Isolator der Elektricität, dient für Silberbäder in der Photographie, zu allen möglichen kleinen Gegenständen, wie Federhaltern, Messern, Griffen, Brochen, Schmuckgegenständen u. dergl.

Kautschuklösungen [3] oder Kautschukfirnis benutzt man zur Herstellung wasserdichter Gewebe (durch Auftragen der Lösung mittels Walzen und Trocknen auf erhitzten Blechkästen).

Die Eigenschaft des Kautschuks, in verdünntem Zustande sich mit den verschiedensten Substanzen durch Walzen innig verbinden zu können, hat man benutzt, um Kautschukkompositionen herzustellen, so Camptalikon (Korkmehl und Kautschuk), Kautschukleder, Valenit, Plastit u. a.

5. Gefahren und Gesundheitsstörungen bei der Fabrikation von Kautschuk und deren Verhütung.

a) Der Arbeiter.

Nach Hirt[2] sind die Gesundheitsverhältnisse unter den Arbeitern der Kautschukindustrie günstige zu nennen. Die allgemeine Erkrankungshäufigkeit ist eine geringe; die durchschnittliche Lebensdauer beträgt etwa 57 Jahre.

Nichtsdestoweniger sind die betr. Arbeiter in den verschiedenen Phasen der Fabrikation vielfachen Unfällen ausgesetzt. Beim Reinigen und Schneiden des rohen Kautschuks kommen in den Schneidmaschinen und Kreissägen, wie auch in den Walzwerken schwere Verletzungen vor, und müssen deshalb hier besondere Schutzvorrichtungen angebracht werden, welche ein Verletzen der Hände und Arme unmöglich machen (S. 130 ff.).

Beim Vulkanisieren des Kautschuks, beim Zumischen verschiedener pulverförmiger Substanzen, wie auch beim Schleifen und Polieren des Hartgummis kommt es zu lebhafter Staubentwickelung; dieser Staub ist nicht nur in hohem Grade lästig, sondern er ist je nach der Art der zugemischten Substanz auch unter Umständen sehr gefährlich, und es ist daher die Niederschlagung des Staubes durch einen Wasserspray, oder die Absaugung desselben mittels Exhaustoren, sowie der Schutz von Mund und Nase des Arbeiters durch vorgehaltene Tücher dringend zu empfehlen (S. 179 ff.).

Gefahrvoller aber als diese Unfälle machen die Kautschukfabrikation die beim Vulkanisieren, Entschwefeln und Auflösen des Kautschuks notwendigen Manipulationen mit Schwefelkohlenstoff, Benzin und Bleiverbindungen.

1. Früher hat man häufig in diesen Fabriken Vergiftungen (akute und chronische) mit Schwefelkohlenstoff zu beobachten Gelegenheit gehabt; jetzt, wo dieser zumeist durch Benzin ersetzt wird, gehören diese Vergiftungsfälle zu den seltenen Ereignissen. Delpech[4] hat die ausführlichsten Studien über die Störungen, denen die mit Schwefelkohlenstoff beschäftigten Arbeiter ausgesetzt sind, veröffentlicht; auch Hirt[5] verdanken wir sehr wertvolle Aufschlüsse über die Erscheinungen bei der akuten und chronischen Schwefelkohlenstoffvergiftung beim Menschen und Tiere.

Bei der akuten inneren Vergiftung beobachtet man Blässe des Gesichts, livide Lippen, weite Pupillen; Krämpfe, Brennen im Halse, Schwindel und Kopfschmerz, Verlust des Bewußtseins. Bei Inhalation der Dämpfe treten cerebrale Reizerscheinungen mit nachfolgender Depression, Schwindel, Sensibilitätsstörungen, Präkordialangst, Kratzen im Halse und Reizung in der Luftröhre auf.

Bei der chronischen Schwefelkohlenstoffvergiftung bildet sich nach heftigem Kopfschmerz, Schwindel und Betäubung ein Symptomenkomplex aus, der die größte Aehnlichkeit mit Hysterie hat. Es giebt kaum ein hysterisches Symptom, welches bei der Schwefelkohlenstoffvergiftung nicht schon beobachtet und beschrieben worden wäre: Hemianästhesie und Hemiparese, Hyperästhesien, Amblyopie, Polyopia monocularis, Mikro- und Makropsie, Herabsetzung von Geschmack, Geruch, Gehör, Lähmungen, schwere Träume, Bulimie, Globus hystericus, Analgesie, fibrilläre Zuckungen, Tremor, Krämpfe, Pseudotabes[9], Kontrakturen[2,4], seelische Störungen. Im Beginne wird oft eine Aura,

Gefühl von Hitze am Skrotum beobachtet. Ferner maniakalische Anfälle und psychische Depression[10a], Neuritiden und Muskelatrophien, Steigerung und Verlust der Geschlechtsfunktion[6,7,8]. Urin und Fäces riechen oft nach Schwefelkohlenstoff. Die Anämie ist zuweilen sehr hochgradig[25].

Sehr häufig sind die Beobachtungen von Amblyopie[10] und centralem Skotom mit[11] oder ohne[10] Aufhebung der Farbenunterscheidung. Bei Tieren, welche durch Schwefelkohlenstoff vergiftet wurden, findet man in allen Organen Ablagerung schwarzen Pigments, eine vergrößerte Milz, und im Blute viele zu „Schatten" umgewandelte rote Blutkörperchen, welche zuweilen, ebenso wie auch die Leukocyten, schwarze Pigmentkörnchen einschließen[12]. Dujardin Beaumetz[13] bezieht die Giftigkeit des Schwefelkohlenstoffs hauptsächlich auf den Schwefelwasserstoff, welchen er in unreinem Zustand massenhaft entwickelt; er hält den Schwefelkohlenstoff nicht für sehr toxisch und stützt sich auf die verhältnismäßig seltenen Vergiftungen bei den Arbeitern. Diese Anschauung, mit welcher Dujardin-Beaumetz nicht allein dastand, kann nach den Untersuchungen Lehmann's[14] als endgiltig widerlegt betrachtet werden.

Daß diese Vergiftungen thatsächlich nicht häufiger auftreten, hat seinen Grund einmal in dem häufigen Wechsel der Arbeiter, welche die Arbeit meist wieder verlassen, ehe es zu Gesundheitsstörungen gekommen ist, dann in der vielleicht einzelnen Arbeitern innewohnenden Immunität gegen diese Dämpfe und schließlich in der in den meisten Fabriken wohleingerichteten Ventilation.

Aber nicht nur die Einatmung der Schwefelkohlenstoffdämpfe ist gesundheitsschädlich: den damit beschäftigten Arbeitern droht auch die Gefahr von Bränden und Explosionen, da der Schwefelkohlenstoff nach Pöpel[15] selbst entzündlich ist.

Um diese Gesundheitsschädigungen und Gefahren thunlichst zu verhüten, ist es notwendig den Arbeiter vor den gefährlichen Dämpfen zu schützen, indem man ihn von den zu verarbeitenden Stoffen durch geschlossene Apparate, die mit einem Ventilationskanale oder einem Dampffang kommunizieren, isoliert.

So hatte Descamps[4] einen Glaskasten konstruiert, der den Arbeitstisch rings umgab, und welcher vorn Oeffnungen zum Durchstecken der Hände für die Arbeiter hatte. Die Vorderarme waren mit weiten, weichen wasserdichten Aermeln versehen, die an den Knöcheln mittels eines Kautschukringes dicht anschlossen. Die Arbeiter nannten diesen Apparat, der nie benutzt ward, scherzhafterweise nur „Laterna magica".

Wichtiger ist möglichst ausgiebige Ventilation, skrupulöse Reinlichkeit, häufiger Wechsel der Arbeit und fleißiger Aufenthalt in frischer Luft. Die Luft in den Arbeitsräumen darf höchstens 0,8 bis 0,9 mg im Liter an Schwefelkohlenstoff enthalten. Zu warnen sind die Arbeiter vor dem Schlafen in Räumen, in denen die mit Schwefelkohlenstoff imprägnierte Arbeitskleidung hängt; sie sollen ferner den Kautschuk nicht mit bloßen Händen in die Lösung von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff tauchen, sondern dieselben durch Lederhandschuhe schützen.

Bei akuter Vergiftung durch Inhalation entledige man den Arbeiter seiner Kleidung und bringe ihn an die frische Luft; bei interner

Vergiftung spüle man den Magen aus. Ein chemisches Antidot ist unbekannt.

Um Brände und Explosionen durch Schwefelkohlenstoff zu verhüten, umkleide man alle Dampfrohre, Hähne und Ventile und vermeide jeden Druck; das Kühlwasser muß stets bei niedriger Temperatur gehalten werden und die Kühlfläche so groß sein, als es irgend möglich ist; auch sollen nur ganz erprobte, zuverlässige und intelligente Arbeiter zu diesen Manipulationen verwandt werden.

2. Der Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Kautschuk ist jetzt fast allgemein durch Benzin verdrängt worden; nur zur Darstellung des Kautschukfirnisses benutzt man Benzol. Das Benzin, auch Petroleumbenzin genannt, ist zu unterscheiden von dem Steinkohlenbenzin oder Benzol, welches seine große Bedeutung in der Fabrikation der Anilinfarben hat.

Ueber die schädlichen Einflüsse des Petroleumbenzins auf den tierischen und menschlichen Organismus liegen eine große Anzahl experimenteller Arbeiten und klinischer Beobachtungen vor. Husemann, Eulenberg, Hirt, Felix, Binz, Kobert u. a. haben wertvolle Beiträge zur Kenntnis der hygienischen Bedeutung des Benzins geliefert. Läßt man gesunde Menschen Benzin inhalieren, so beobachtet man Schwindel, Uebelkeit, Erbrechen, Hustenreiz, Schläfrigkeit; danach Schlaf und völlige Anästhesie wie beim Chloroform und nach dem Erwachen Kopfschmerz, Schwindel und Abgeschlagenheit. Im Urin ist Benzoësäure nachweisbar[16].

Innerlich genommen, bewirkt es in großen Dosen Rausch und Narkose mit Reizung der Schleimhaut der Magendarmkanals, in kleinen Dosen macht es keine nennenswerten Störungen. Todesfälle sind nach Inhalationen und Einnehmen von Benzin gleichfalls schon beobachtet worden; in einem obduzierten Falle[17] fand sich Lungenödem und Austritt von Blut ins Brustfell und unter die Darmschleimhaut. Auch chronische Vergiftungserscheinungen kamen bei Arbeitern, welche längere Zeit mit Benzin zu thun hatten, vor, und es entwickelte sich bei diesen eine Psychose mit Aufregung, rauschartigen Zuständen, Sinnesstörungen und Hallucinationen.

Im allgemeinen jedoch sind Gesundheitsstörungen, welche auf die Beschäftigung mit Benzin zurückzuführen wären, selten. Die Arbeiter ertragen diese Beschäftigung lange Zeit sehr gut; hieran mag Schuld sein, daß die Manipulationen mit Benzin vielfach im Freien vorgenommen werden, oder daß dasselbe häufig nur in starken Verdünnungen zur Verwendung kommt: Thatsache ist, daß Krankheiten infolge von Benzininhalationen nicht zu häufigen Vorkommnissen gehören. Nichtsdestoweniger ist in den Fabriken auch mit Rücksicht auf die Benzindämpfe für gute und ausgiebige Ventilation zu sorgen und es müssen mit Rücksicht auf seine Feuergefährlichkeit und Explosionsgefahr in gleicher Weise wie beim Schwefelkohlenstoff die notwendigen Präventivmaßregeln getroffen sein.

Außer den Gefahren, welche das Benzin durch unvorsichtige Annäherung von Licht, fehlerhafte Feuerungsanlagen etc. in den verschiedenen Industrien, in welchen es verwendet wird, mit sich bringt, verursacht es aber auch oft Explosionen, für welche elektrische Entzündung[18] als Ursache angenommen werden muß.

„Man fand, daß die Maschinen zur Herstellung der wasserdichten, gummierten Gewebe, der Wachstuche u. dergl. gewissermaßen große Elektrisiermaschinen darstellen, welche namhafte Quantitäten durch Reibung erzeugte Elektrizität aufzuspeichern imstande sind. Der durch Spannungsausgleich gebildete Funken setzt dann das zur Lösung der Materialien verwendete Benzin plötzlich in Brand. Nach Erkenntnis dieser Thatsache war es nicht schwer, Abhilfe zu schaffen, und der Zweck wurde auch leicht dadurch erreicht, daß man die Maschinen mittels Kupferdrahtes leitend mit der Erde verband."

Wo solches aber nicht möglich ist, bei stillstehenden Maschinen, bei den Spülgefäßen, Centrifugen und im Trockenraum chemischer Waschanstalten, beugt man den Benzinexplosionen vor, indem man die Entstehung von Elektrizität überhaupt verhindert, was durch Zusatz gewisser organischer Verbindungen (Antibenzinpyrin [Richter][19], Antielektron [Landsberg, Schütte & Cie.][20] u. a.[21]) geschehen soll, welche die Chemie als in Benzin lösliche Seifen erkannt hat.

3. Um die Elastizität des Kautschuks zu verändern, aber auch um durch Gewichtszunahme den Preis derselben zu verringern, werden demselben, wie (S. 881) schon erwähnt, oft in großen Mengen mineralische Substanzen zugesetzt[22], unter denen besonders die Zumischung von Bleioxyd in sanitärer Beziehung zu beanstanden ist. Da die Arbeiter der Kautschukindustrie infolgedessen früher häufig an Bleivergiftungen erkrankten, und da bei dieser Fabrikation die Verwendung von Bleisalzen nicht unumgänglich notwendig ist, empfiehlt es sich, die Zumischung derselben zum Kautschuk am besten ganz zu verbieten[22], [23].

4. Die Gefahren, welche die Verwendung verunreinigten Kautschuks mit sich bringt, sind von Th. Weyl[23] in dies. Handb. 3. Bd. S. 357 ff. (Gebrauchsgegenstände) bei Besprechung des Reichsgesetzes betreffend den Verkehr- mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen erörtert worden.

b) Der Anwohner.

Die Belästigungen der Anwohner durch die Kautschukfabriken sind sehr geringe. Die allen Betrieben, welche mit gespanntem Wasserdampf arbeiten, innewohnenden Gefahren der Explosionen, die durch die Verwendung entzündlicher Stoffe bedingte Feuersgefahr, die Belästigungen durch übelriechende Gase und Dämpfe teilen die Anwohner von Kautschuk- und Gummiwarenfabriken mit denen ähnlicher Industriezweige. Besonders unangenehme, widerliche Gerüche entwickeln sich bei der Reinigung des rohen Kautschuks; doch sind dieselben durch den Zusatz von Chlorkalk zum Wasser wohl zu vermeiden.

Der beim Entschwefeln sich bildende Schwefelwasserstoff kann nicht nur für die Arbeiter selbst, sondern auch für die zunächst Wohnenden schwere Gesundheitsschädigungen, zum mindesten aber große Belästigungen zur Folge haben. Es ist deshalb auch mit Rücksicht auf diese für hohe Schornsteine Sorge zu tragen (S. 644 ff.).

1) **Heinzerling**, *Die Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaren sowie des Celluloids und der wasserdichten Gewebe* (1883). — **Rud. v. Wagner**, *Handbuch der chemischen Technologie* (1886).
2) **Hirt**, *Die Krankheiten der Arbeiter, die Staubinhalationskrankheiten und die von ihnen heimgesuchten Gewerbe- und Fabrikbetriebe* (1871).
3) *Dingler* (1890) 275. *Bd.* 331.
4) **Delpech**, *Mémoire sur les accidents que développe chez les ouvriers en caoutschouc l'inhalation du sulfure de carbone en vapeur* (1856 *u.* 1860). (*Aus Layet, Allgemeine u. spez. Gewerbepathol. u. Gewerbehygiene* (1877) 164—166.)
5) **Hirt**, *Die Gasinhalationskrankheiten und die gewerblichen Vergiftungen, Pettenkofer's Handb. d. Hyg. u. Gewerbekrankh.* (1882) 65—69.
6) **Bernhardt**, *Ueber einen Fall von Schwefelkohlenstoffvergiftung, Berl. klin. Wochenschr.* (1871) *No.* 2.
7) **Flies**, *Vergiftung durch Schwefelkohlenstoff, Berl. klin. Wochenschr.* (1886) *No.* 36.
8) **Marie**, *Sulfure de carbone et hystérie, Bull. et Mém. de la Soc. méd. des hôpit. de Paris* 1888, 445.
9) **Lop** *et* **Lachaux**, *Des troubles nerveux consécutifs à l'intoxication chronique par le sulfure de carbon, Gaz. hebd.* (1893) 30. *Bd.* 22. *April.*
10) **Nuel** *et* **Leplat**, *Amblyopie due à l'intoxication par le sulfure de carbone, Annal. d'ocul.* (1889) 101, 145.
10*a*) **Kelp**, *Vergiftung durch Schwefelkohlenstoff und folgende geistige Störung, Friedr. Blätter f. ger. Med.* (1884) 35. *Bd.* 394.
11) **Gallemaerts**, *Amblyopie par le sulfure de carbone, Journ. de Brux.* (1890) 14.
12) **Schwalbe**, *Die experimentelle Melanämie und Melanose durch Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid nebst einigen Bemerkungen über die Natur des Malariagiftes, Virch. Arch.* (1888) 105. *Bd.* 486.
13) **Dujardin Beaumetz**, *Annal d'hyg. publ.* 16. *Bd.* 92 (*aus Uffelmann's Jahresbericht* (1886) 255).
14) **Lehmann**, *Experimentelle Studien über den Einfluſs technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus, VII. Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, Arch. f. Hyg.* 20. *Bd.* 1.
15) **M. Pöpel**, *Ueber Selbstentzündung von Schwefelkohlenstoff, Chem. Zeit.* 15. *Bd.* 822.
16) **Felix**, *Hygienische Studien über Petroleum und seine Destillate, D. V. f. öff. Ges.* 4. *Bd.* 266.
17) **Sury-Bienz**. *Gerichtlich-Medizinisches aus chemischen Fabriken, V. f. ger. Med.* (1888) 49. *Bd.* 142.
18) *Die Benzinbrände in den chem. Wäschereien, Zeitschr. der Centralstelle f. Arbeiter-Wohlfahrtseinricht.* (1894) 2. *Bd.* 20.
19) **Richter**, *Die Benzinbrände in den chem. Waschanstalten* (1893).
20) *Chem. Ztg.* 17. *Bd.* 1657.
21) *Chem. Ztg.* 17. *Bd.* 1634.
22) **Bulowsky**, *Ueber die schädlichen Bestandteile derjenigen Gummisachen, mit welchen Kinder verschiedenen Alters in Berührung kommen, Arch. f. Hyg.* 15. *Bd.* 125—141.
23) **Th. Weyl**. *dies. Handb.* 3. *Bd.* 357 *u.* 390.
24) **Rendu**, *Intoxication par le sulfure de carbone, Sem. med.* (1891) *No.* 55.
25) **Stadelmann**. *Ueber Schwefelkohlenstoffvergiftung, Sitzung der Berl. med. Ges. am* 17. *Juni* 1896, *Münch. med. Wochenschr.* (1896) *No.* 25, 600.

IV. Guttapercha.

Aus Ostindien kommt ein dem Kautschuk sehr ähnlicher Körper mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, die Guttapercha. Sie ist der Milchsaft eines Baumes aus der Familie der Sapotaceen (Isonandra Gutta) und wird in ähnlicher Weise wie Kautschuk gewonnen und gereinigt.

Guttapercha dient zur Herstellung einer großen Anzahl von Gegenständen, wie Schreibtafeln, Schachteln, Bürsten, Flaschen, Schläuchen, Badewannen, Binden und Bandagen, Unterlagen, Verbandstoff, Schmucksachen, Galanteriewaren, besonders aber zu Röhren für die Leitung ätzender oder saurer Flüssigkeit, Gefäßen von Chemikalien, Treibriemen, Formen für Galvanokaustik, chirurgischen Instrumenten und zur Iso-

lierung von Telegraphendrähten. Sie wird meist gemischt mit Kautschuck, Gummilack, Talg, Paraffin, Kreide, Harz, Kolophonium.

Für die Verarbeitung der Guttapercha gelten dieselben hygienischen Gesichtspunkte wie bei jener des Kautschuks.

Hierher gehört auch die dem Kautschuk ähnliche Balata, welche aus dem Milchsafte des in Guyana heimischen Stechapfelbaumes (Bullet-tree) gewonnen wird.

1) **Heinzerling**, *Die Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaren, sowie des Celluloids und der wasserdichten Gewebe* (1883).
2) *Dingler* 285. *Bd.* 167.

Verzeichnis der Abbildungen.

Figur	Seite	Entnommen
1	794	H. Ost, Lehrb. d. techn. Chem., Berlin 1893.
2	794	
3	794	
4	795	
5	796	
6	796	
7	798	
8	801	K. B. Lehmann, Die Methoden d. prakt. Hyg., Wiesbaden 1890.
9	811	Gesundheitsingenieur (1887).
10	824	Schaedler, Technologie der Fette und Oele.
11	824	
12	826	Lunge, Industrie des Steinkohlenteers.
13	854	wie Fig. 10.
14	856	desgl.
15	856	desgl.
16	858	aus Bd. 3 dieses Handbuchs.
17	864	wie Fig. 10.
18	871	Oppler, Ber. ü. d. Allg. Deutsche Ausstellung f. Unfallverh.

HYGIENE DER CHEMISCHEN GROSSINDUSTRIE.

3. ORGANISCHE BETRIEBE.

(FORTSETZUNG.)

RHODAN- U. CYANVERBINDUNGEN.

BEARBEITET

VON

DR. MED. TH. WEYL,
PRIVATDOCENT IN BERLIN.

Inhaltsübersicht.

Seite

1. Rhodanverbindungen 893
Litteratur 893
2. Cyanverbindungen 894
Litteratur 898
Register 899

I. Rhodanverbindungen[1].

Die Rhodanverbindungen leiten sich von der Rhodanwasserstoffsäure CNSH ab.

Rhodanammonium CNS (NH_4) ist im Gaswasser enthalten, und zwar zu 18—31 g pro l englischen Gaswassers[2], ferner zu 4 bis 8 Proz. in der Gasreinigungsmasse[3]. Sehr kleine Mengen von Rhodannatrium finden sich meist im Speichel und wahrscheinlich auch im Harn.

Rhodanammonium wird durch Extrahieren der Gasreinigungsmasse mit Wasser gewonnen. Beim Abdampfen der Lösung krystallisiert das Salz heraus.

Rhodanaluminium $(CNS)_6\,Al_2$ und Rhodanchrom $(CNS)_6Cr_2$ werden in der Zeugdruckerei als Beizen benutzt.

Das giftige Rhodanquecksilber $(CNS)_2Hg$, welches beim Anzünden sich aufbläht und giftige Quecksilberdämpfe ausstößt, bildet die als Spielzeug bekannten Pharaoschlangen[1].

Rhodanwasserstoffsäure und deren Salze mit nicht giftiger Basis, also z. B. Rhodankalium CNSK und Rhodannatrium CNSNa, sind erst in großer Dosis giftig[4].

1) **Th. Weyl**, *Lehrbuch der organischen Chemie für Mediziner* 288.
2) **Lunge**, *Industrie des Steinkohlenteers* 3. *Aufl.* (1888) 513.
3) **Ost**, *Techn. Chemie* 2. *Aufl.* (1893) 292.
4) **Paschkis**, *Wien. med. Jahrb.* (1885) 531.

II. Cyanverbindungen[1].

Den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Cyanverbindungen, soweit sie technische Verwendung finden, bildet das gelbe Blutlaugensalz.

1. Gelbes Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ wird gewonnen:

1) durch Glühen von tierischen Abfällen, wie Horn, Leder, Wolle, Haare, Blut, mit Potasche (Kaliumkarbonat) und Eisenfeilspänen bei Rotglut.

Hierbei entsteht zunächst Cyankalium, welches sich beim Lösen der

Schmelze mit dem gleichfalls entstandenen Schwefeleisen in Schwefelkalium und Ferrocyankalium umsetzt.

Diese Methode wird in Deutschland nach Ost nur selten, häufiger dagegen in Oesterreich-Ungarn und England ausgeübt [2].

Der Prozeß verläuft explosionsartig unter Entbindung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak und Cyan. Auch kann Cyankalium (S. 895) mechanisch mitgerissen werden. Die Operation ist also unter einem gut ziehenden Abzug vorzunehmen, damit die Arbeiter durch die Gase und Dämpfe nicht belästigt werden.

Die Schmelze darf erst nach vollständigem Erkalten in Wasser gelöst werden, weil anderenfalls das in derselben enthaltene Schwefelkalium, welches pyrophorisch wirkt, Veranlassung zu plötzlichem Erglühen geben könnte [3].

2) Aus Gasreinigungsmasse.

Dieselbe wird durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel, durch Extraktion mit lauwarmem Wasser von Ammoniak- und Rhodanverbindungen (S. 893) befreit. Dann erhitzt man den Rückstand mit Aetzkalk in geschlossenen Kästen. Hierbei werden die in der Gasreinigungsmasse enthaltenen Ferrocyanverbindungen, z. B. Berlinerblau, in Ferrocyancalcium verwandelt. Man führt dasselbe in wässerige Lösung über und versetzt dieselbe, nachdem sie etwas eingedampft ist, mit Chlorkalium. Aus der konzentrierten Lösung wird das gelbe Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen gewonnen.

Ferrocyankalium ist auch in größerer Dosis ungiftig.

Aus dem gelben Blutlaugensalz werden Cyankalium (S. 895), Berlinerblau (S. 895), rotes Blutlaugensalz (S. 894) und Nitroprussidverbindungen (S. 894) dargestellt. Auch dient dasselbe zur Bereitung des weißen Schießpulvers, das aus Blutlaugensalz, Zucker und chlorsaurem Kali besteht.

Das giftige Chlorcyan CNCl, eine bei + 15,5° siedende Flüssigkeit, von zu Thränen reizendem Geruche, kann sich erst bei sehr langer Einwirkung von überschüssigem Chlor auf gelbes Blutlaugensalz bilden.

2. Rotes Blutlaugensalz, Ferridcyankalium $K_3Fe(CN)_6$, wird aus dem gelben Blutlaugensalz durch Oxydation, und zwar mittels Chlor oder Brom dargestellt. Hierbei muß gegen den Eintritt des sehr giftigen Chlors (S. 667) oder Broms in den Arbeitsraum durch ausgiebige Ventilation des Abzuges, unter welchem die Oxydation erfolgt, Vorsorge getroffen werden.

Das rote Blutlaugensalz bildet dunkelrote Krystalle und dient bei Herstellung von Anilinschwarz als Oxydationsmittel, sowie zu gleichem Zwecke in der Kattundruckerei.

Rotes Blutlaugensalz ist nach Angabe der meisten Autoren giftig, nach Kobert[4] dagegen ungiftig.

3. Nitroprussidwasserstoffsäure $Fe(NO)(CN)_5H_2 + H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes und rotes Blutlaugensalz.

Nitroprussidnatrium $Fe(NO)(CN)_5Na_2 + 2H_2O$ dient als Reagens auf Schwefelwasserstoff und auf Kreatinin.

Es ist nach Cromme[5] viel weniger giftig als Cyan-

kalium. Bei seiner Herstellung sind die Dämpfe der Salpetersäure unschädlich abzusaugen (S. 674) und die Arbeiter auf die Giftigkeit des Produktes aufmerksam zu machen.

4. Berlinerblau $Fe_7(CN)_{18} + xH_2O$ wird dargestellt, indem man gelbes Blutlaugensalz mit Eisenchlorid versetzt.

Dasselbe ist ein in Wasser unlöslicher, aber in Oxalsäure löslicher Körper, welcher je nach dem Grade der Reinheit unter verschiedenen Namen, wie Mineralblau, Hamburgerblau, Pariserblau (das reinste Präparat), in den Handel kommt.

Wasserlösliches Berlinerblau $K_2Fe_3(CN)_6$ entsteht aus gelbem Blutlaugensalz und Eisenchlorid bei einem Ueberschusse des letzteren.

Berlinerblau ist nicht giftig und wird als Malerfarbe, bisweilen zur Herstellung von Dinte, ferner zum Färben von Wolle und Baumwolle, sowie in der Zeugdruckerei benutzt.

In der Textilindustrie ist aber das Berlinerblau durch andere blaue Farbstoffe, wie Indigo, Methylenblau, Alizarinfarben, Azofarben, nahezu verdrängt. Erzeugt man das Berlinerblau auf der Faser, indem man die mit gelbem Blutlaugensalz imprägnierten Gewebe ein mit wenig Schwefelsäure angesäuertes Bad von Eisenchlorid passieren läßt, so können wohl sehr kleine Mengen von Blausäure frei werden. Doch scheinen dieselben einen Schaden ebensowenig angerichtet zu haben, als die sauren Waschwässer der Färbereien, welche bei Benutzung von Berlinerblau gleichfalls kleine Mengen Blausäure enthalten werden.

5. Cyankalium[6].

Darstellung und Eigenschaften. Cyankalium CNK wird durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz in bedeckten eisernen Tiegeln mit oder ohne Zusatz von Potasche gewonnen. Man gießt die noch warme Schmelze von dem am Grunde des Tiegels liegenden Kohlenstoffeisen ab.

Darstellung ohne Potasche:

$$\underset{\text{gelbes Blutlaugensalz}}{K_4Fe(CN)_6} = \underset{\text{Cyankalium}}{4\,KCN} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Kohlenstoffeisen}}{FeC_2}$$

Darstellung mit Potasche:

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = \underset{\text{Cyankalium}}{5\,KCN} + \underset{\text{Cyansaur. Kal.}}{CNOK} + CO_2 + Fe$$

Es krystallisiert in Würfeln oder Oktaedern und ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen, auch in kochendem, sehr schwer löslich. Es zerfließt an der Luft und nimmt aus derselben Kohlensäure auf. Hierbei wird Blausäure frei, nach welcher das zerflossene Salz riecht. Das in der Technik gebrauchte Salz enthält meist bedeutende Mengen von kohlensaurem Kali (s. o.) und — nicht giftiges — cyansaures Kalium KCNO.

Cyankalium ist bei innerer Darreichung, aber nicht von der unverletzten Haut aus, sehr giftig.

Die Dosis letalis beträgt bei innerer Darreichung für den erwachsenen Menschen 0,2—0,3 g. Da aber das käufliche Cyankalium meist reich an kohlensaurem Kali ist (s. o.), wirkt dieses erst in

viel größerer Dosis tödlich. Die Cyankaliumvergiftung ist eine Blausäurevergiftung (s. S. 897).

Die Giftigkeit rechtfertigt folgende Vorsichtsmaßregeln für das Cyankalium-Schmelzgebäude[7]:

1) Die Arbeiter sollen während des Schmelzens, Ausgießens und Verpackens des Cyankaliums lederne Handschuhe tragen.

2) Das Gebäude muß für Fremde unzugänglich sein.

3) Das fertige Cyankalium ist sofort luftdicht zu verpacken.

4) Der Fußboden ist täglich zu reinigen.

5) Mahlzeiten dürfen im Schmelzgebäude nicht eingenommen werden. Die Arbeiter haben sich vor jeder Mahlzeit zu waschen.

In den Genehmigungsbedingungen für eine Cyankaliumfabrik wird außer den oben erwähnten Punkten noch die Forderung gestellt, daß die Fabrikräume gut ventiliert sein müssen[8]. Es scheint ferner gerechtfertigt, daß die Cyankalium haltenden Gefäße als solche durch deutliche Aufschrift[9] oder besser durch eine besondere Form kenntlich gemacht werden.

Anwendung in der Technik. Cyankalium findet in der galvanischen Vergoldung und Versilberung, ferner als Reduktionsmittel für Metalloxyde in der Technik ausgedehnte Anwendung.

In den Bädern für galvanische Vergoldung und Versilberung kann sich aus dem zur Lösung des Metalls benutzten Cyankalium freie Blausäure entwickeln, welche sich der Luft des Arbeitsraumes beimischt[10] und daher durch gute ausgiebige Ventilation zu beseitigen ist. Durch den elektrolytischen Prozeß wird ferner freies Cyan abgeschieden, welches (S. 897), wie eben für die Blausäure angegeben, entfernt werden muß.

In den Gasen der Hohöfen findet sich neben freiem Cyan (s. S. 897) auch Cyankalium und Blausäure (Cyanwasserstoff) (S. 445, 449). Ersteres entsteht aus dem Kohlenoxyd der Hohofengase durch Reduktion bei gleichzeitiger Gegenwart von atmosphärischer Luft, letzteres durch Vereinigung des Cyans mit den zugesetzten Alkalien oder Erden („Zuschlägen" [S. 412]) zu Cyanmetall (CNK oder $Ca(CN)_2$).

Ueber Cyanverbindungen im Gaswasser siehe S. 797.

Die Photographen benutzen das Cyankalium um die Silbersalze von Chlor, Brom und Jod aufzulösen. Absichtliche Cyankali-Vergiftungen sind in diesem Gewerbe bekanntlich keine Seltenheiten.

Wenn in der Gerberei das Abhaaren der Häute durch Einlegen in Gaskalk erfolgt, und der Kalk durch saure Lohbrühe beseitigt wird, kann sich aus dem im Gaskalk enthaltenen Cyankalcium Blausäure entwickeln. Da diese Manipulationen aber in freier Luft vorgenommen werden, sind Vergiftungen der Arbeiter durch Blausäure kaum zu befürchten und, wie es scheint, bisher auch nicht beschrieben worden[11].

Nach Gaultier de Claubry[12] entwickelt sich Blausäure, wenn man den bei der Herstellung von Knallquecksilber (S. 681) benutzten Alkohol aus den Rückständen wiederzugewinnen versucht. Bei dieser Operation sollen Blausäurevergiftungen entstanden sein.

Ueber das giftige und explosive Knallquecksilber, welches zu den Cyanverbindungen in chemischer Beziehung[20] steht und in der Zündwarenindustrie benutzt wird, ist ausführlich S. 681 ff. gehandelt worden.

6. Blausäure CNH.

Blausäure[6] entsteht durch Einwirkung von Säuren auf die Salze derselben, z. B. auf Cyankalium, ferner auf gelbes Blutlaugensalz. Es ist eine bittermandelartig riechende, bei 26,5° siedende, in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche bei —15° erstarrt.

Blausäure ist in dem officinellen Bittermandelwasser (Aqua Laurocerasi sive Amygdalarum amararum enthalten (s. u.).

Die Blausäure wirkt giftig, und zwar, wenn sie wasserfrei oder sehr konzentriert ist, wahrscheinlich auch von der unverletzten Haut aus, während dieses bei den Salzen derselben nicht der Fall ist.

Die Dosis letalis für wasserfreie Blausäure beträgt für den erwachsenen Menschen 0,06 g, für das käufliche, Blausäurehaltige Bittermandelwasser ungefähr 17 Tropfen.

Der Tod durch Blausäure ist nach Geppert[13] eine Art innerer Erstickung. Dieselbe erfolgt, weil die in ihren Lebenseigenschaften durch die Blausäure gestörten Gewebe des Tierkörpers nicht genügend Sauerstoff aufzunehmen vermögen.

Freie Blausäure findet in der Technik, wie es scheint, keine Anwendung. Ueber das Auftreten derselben bei technischen Prozessen vergl. S. 896, über Vorkommen und Anwendung der Cyanverbindungen siehe S. 693 ff. und unter Cyan s. u.

Die gewerblichen Vergiftungen durch Blausäure oder durch Cyankalium scheinen zu den seltenen Vorkommnissen zu gehören. Wenigstens ließ sich in den bisher vorliegenden zwanzig Jahrgängen der Berichte deutscher Fabrikinspektoren, ferner in ungefähr 25 Bänden von Berichten preußischer, österreichischer, schweizer, englischer, französischer und holländischer Gewerbeaufsichts-Beamten kein Fall von Vergiftung durch Blausäure oder durch Cyankalium auffinden.

Die Blausäurevergiftung ist in fast allen Fällen eine akute. Dieselbe führt nach einer Statistik[14] in 95 Proz. der Fälle zum Tode.

Kobert[15] sah bei Versuchen im Laboratorium Tiere, welche die tödliche Dosis Blausäure erhalten hatten, nach Darreichung von Wasserstoffsuperoxyd bisweilen am Leben bleiben. Er rät daher auch beim Menschen von dem genannten Mittel Gebrauch zu machen.

Nach Antal[16] soll Kobaltnitrat ein Gegengift gegen Blausäure sein.

Im übrigen wird man durch künstliche Atmung, kalte Uebergießungen, Wein, Aethereinspritzungen die Patienten zu retten suchen.

Eine chronische Blausäurevergiftung ist nach Husemann[17] bekannt. In den Fällen von Uebelbefinden, Kratzen und Trockenheit im Halse, wie solche bei Arbeitern in galvanoplastischen Anstalten (S. 896) beobachtet werden, soll es sich aber um akute Vergiftungen durch nicht tödliche Blausäuredosen, nicht um chronische Vergiftungen handeln.

7. Cyangas $(CN)_2$.

Cyangas, welches in den Gasen der Hohöfen auftritt, ist gleich-

falls giftig, wirkt aber nach Bunge[19] viel schwächer und langsamer als Blausäure.

1) **Th. Weyl**, *Lehrb. d. organischen Chemie für Mediziner* 275 *ff.* — **R. von Wagner (Ferd. Fischer)**, *Hdbch. d. chem. Technologie* (1886) 12. *Aufl.* 126 *ff.* — **Ost**, *Techn. Chemie* (1893) 2. *Aufl.* — **O. Dammer**, *Hdbch. d. chem. Technologie* (1895) 1. *Bd.*
2) **Ost**, *Tech. Chem.* (1893) 2. *Aufl.* 292 *ff.*
3) **O. Dammer**, *Hdbch. d. chem. Technologie* (1895) 1. *Bd.* 547.
4) **Kobert**, *Lehrb. d. Intoxikationen* (1893) 480.
5) **Cromme**, *Diss. inaug., Kiel* 1891, *citiert von Kobert in Lehrb. d. Intoxikationen* 521.
6) *Vergl.* **Preyer**, *Die Blausäure, Bonn* 1868. *Hier viele Litteraturangaben.*
7) *Ber. d. mit der Beaufs. d. Fabriken betrauten Beamten für* 1893, 15. *Jahrg.* 184.
8) *Ber. d. mit der Beaufs. d. Fabriken betrauten Beamten für* 1884, 8. *Jahrg.* 25.
9) *Jahresber. preufs. Fabrik-Inspektoren für* 1878, 218.
10) **Tardieu** *und* **Roussin**, *Gaz. des Hopit.* (1847), *citiert von Boehm, Hdbch. d. Intoxikationen* (1876) 206 *in Ziemssen's Hdbch. d. spez. Patholog. und Therap. — Ber. d. mit d. Beaufs. d. Fabr. betrauten Beamten für* 1893, 18. *Jahrg.* 332.
11) **R. von Wagner (Ferd. Fischer)**, *Hdbch. d. chem Technologie* (1886) 12. *Aufl.* 741.
12) **Gaultier de Claubry**, *citiert von* **Husemann** *in Eulenburg's Encyklopädie* (1894) 3. *Bd.* 438.
13) **Geppert**, *Zeitschr. f. klin. Med.* (1889) 15. *Bd.* 208.
14) **Lesser**, *Virchow's Arch.* (1881) 83. *Bd.* 198. *Hier ist im Allgemeinen von Vergiftung durch „Cyanide" die Rede.*
15) **Kobert**, *Lehrb. d. Intoxikat.* (1893) 509.
16) **Antal**, *Chemikerzeitung* (1894) 864.
17) **Husemann** *in Eulenburg's Realencyklopädie* (1894) 3. *Bd.* 440.
18) *Vergl. auch Ber. d. mit der Beaufsichtigung d. Fabr. betraut. Beamten für* 1883, 224.
19) **Bunge**, *Arch. f. exper. Pathol.* (1880) 12. *Bd.* 41.
20) **Th. Weyl**, *Organ. Chem. f. Mediziner* 284.

Register

zur

Hygiene der chemischen Grossindustrie.

Abel 680. 683.
Abel's Petroleumprüfer 857.
Abfallsäuren 855.
Abwässer der chemischen u. s. w. Fabriken
— (Arsen, Litt.) 753.
— (Brechweinstein) 754.
— (Chlorkalifabriken) 671. 672.
— (Chrompräparate) 702.
— Färbereien 895.
— (Gaswässer und Kokereien) 673.
— (Gasanstalten) 808.
— (Knallquecksilber) 682.
— (Kupfer) 738.
— (Petroleum) 863.
— (Pikrinsäure) 845.
— (Schweinfurter Grün) 748.
— (Silber) 747.
— (Teerfabriken) 829.
— (Ultramarin u. schweflige Säure) 711.
— (Zink) 757.
Acetylen im Leuchtgas 802.
Acridin 833.
Adler, V. 683.
Aethylen im Leuchtgas 802.
Aetznatron 659.
Akkumulatorenfabriken 713.
Alaunverbindungen 706.
Alberti über Kohlenoxyd, Litt. 804.
Albrecht über Bleivergiftung 718 ff.
Albright und Wilson 765.
Alcali-Act 658.
Alisch 651 ff.
Alizarin 844. 849.
Alizarinblau 844.
Alizarinorange 844.
Allen 768.
Amaurosis saturnina 715.
Amelung 645.
Amidogène 677.
Ammoniak, Vergiftung durch 672 ff.
Ammoniaksoda 661.
Ammonit 681.
Amore 755.
Anämie durch Blei 716.
Angall 714.
Anilin 839 ff.
Anilinblau 848.
Anilinfarben s. Teerfarben.
Anilingelb 844.
Anilinschwarz 844.
Anilinvergiftung, Litt. 841.
Ansell's Apparat 812.
Anstreicher 749.
Antal, Litt. 898.
Anthracen 833.
Anthracenöl 825. 827.
Antibenzinpyrin 885.
Antielektron 885.
Antifebrin 841.
Antimonverbindungen 753 ff.
Antimonvergiftungen 753.
Antipyrin gegen Bleivergiftung 717.
Antisepsin 841.
Antonienhütte 756.
Aqua amygd. amar. 897.
Aqua laurocerasi 897.
Aqua picis 819.
Arbeiter s. d. einz. Betriebe.
Argentan 7.
Argyrie 747.
Arnaudon's Grün 703.
Arnould über Ultramarinstaub 711.
Arsenpräparate 747.
Arsenstaub 749.
Arsenvergiftung 751.
Arsenwasserstoff, Vergiftung durch 750.
Arthralgia saturnina 715.
Ashberrimetall 753.
Asphaline 677.
Asphalt 827. 879.
Atropin gegen Bleivergiftung 716.
Attfield 745.
Auflösungsnaphta 825.
Aurantia 844. 846.
Aurin 848.
Auripigment 750.
Ausbrennen der Gasretorten 808.
Avicenna 712.

Azobenzol 839.
Azofarben 848.
Azotin 677.

Baatz, Litt. 842.
Backwerk, Bleivergiftung durch 714
Bäder in Farbenfabriken 852.
— in Rufsfabriken 822.
— in Teerfabriken 821.
Bahrdt, Litt. 839.
Balata 887.
Balsame 876.
Bamberg, Verunreinigung des Mains 809.
Beaugrand, Litt. 656.
Beck 773.
Becker, Litt. 813.
Beckmann 681.
Bécourt und Chevalier, Litt. 705.
Beizen 843.
Belky, Litt. 674.
— über Schwefelwasserstoff, Litt. 645. 646.
Bell 773.
Bellit 681.
Benzinexplosionen 884 ff.
Benzinvergiftung 884.
Benzol 830.
Benzopurpurin 849.
Bergereon, Litt. 656.
— Anilin 840. Litt. 842.
Bergsucht 715.
Berlin, Gasverlust in 798.
Berliner Blau 895.
Bernhardt, Litt. 656. 886.
Bernsteinarbeiter 713.
Bernsteinfirnis 873.
Bianchi 680.
Bibra 770.
Biefel 810. Litt. 804. 813.
Biehringer, Litt. 829.
Billroth über Phosphornekrose 769.
Binitrobenzol 839.
Birch-Hirschfeld, Litt. 836.
Bischoff 724 754.
Bismarckbraun 844. 849.
Bittermandelwasser 897.
Black 773.
Blake, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 805.
Blanchisseures, Litt. (Layet) 647.
Blandet 737.
Blaschko, Litt. 747. 836.
— Gewerbeekzem 851.
Blattgold 738. 739.
Blausäure 897.
Bleikarbonat 722.
Bleicherei, Litt. (Layet) 647.
Bleifarben 713.
Bleifolie 719.
Bleigeschosse 713.
Bleigiefser 713
Bleiglätte 721.
Bleikammerkrystalle 648.
Bleikolik 715.
Bleilähmung 715.
Bleilöter 713.
Bleimennige 721.
Bleioxyd 721.
— im Kautschuk 885.
Bleipräparate 712 ff.
Bleiröhren 713.
Bleisaum 715.
Bleistaub 717. 727.
Bleistiftarbeiter 834.
Bleisulfat 728
Bleisuperoxyd 729.
Bleivergiftung, Statistik der 718.
Bleivergiftungen 712 ff.
— Behandlung der 716.
— bei Tieren 717.
— der Bernsteinarbeiter 713.
— „ Bleigiefser 713.
— „ Bleilöter 713.
— „ Borstenarbeiter 713.
— „ Buchdrucker 718.
— „ Emaillearbeiter 713.
— „ Feilenhauer 714.
— „ Jaquartweber 714.
— „ Nähterinnen 713.
— „ Schriftgiefser 713. 718.
— „ Schriftsetzer 713.
— „ Setzer 719.
— „ Spitzenarbeiterinnen 713.
— „ Telegraphenaufseher 714.
— „ Töpfer 713.
— „ Zinngiefser 713.
— durch Backwerk 714.
— „ Bleifarben 713.
— „ Bleifolie 719.
— „ Bleigeschosse 713.
— „ Bleiröhren 713.
— „ Briefmarken 714.
— „ Brot 713.
— „ Buntpapiere 713.
— „ Cakes 714.
— „ Garne 729.
— „ Gebrauchsgegenstände 730.
— „ Konserven 713.
— „ Kugeln 713.
— „ Leclanché-Elemente 714.
— „ Matratzen 713.
— „ Metallbüchsen 713.
— „ Mühlsteine 713.
— „ Nahrungsmittel 714.
— „ Puder 714.
— „ Rofshaarmatratzen 713.
— „ Schnupftabak 713.
— „ Schrot 719.
— „ Thee 714.
— „ Trinkwasser 714.
— „ Typen 713.
— in Fabriken v. Akkumulatoren 713.
— „ „ „ Bleipräparaten 712 ff.
— „ „ „ Braise chimique 714.
— „ „ „ Briefmarken 714.
— „ „ „ Buntpapier 713.
— „ „ „ Lackmöbeln 713.
— „ „ „ Lettern 719.
— „ „ „ Papier 713.
— „ „ „ Pappe 714.
— „ „ „ Schrot 719.
— „ „ „ Typen 713. 718.
Bleiweifs 722.

Bleiweifsstampfe 725.
Bley, Litt. 753.
Bloch, Litt. 657.
Blumen, künstliche 749.
Blumenmacherinnen 749.
Blut, Kohlenoxyd im 802.
Blutlaugensalz 893 ff.
— gelbes 893.
— rotes 894.
Bodländer 745.
Boediker, Arbeiterversicherung, Litt. 637.
Böhm 647. 804.
— Litt. 656. 804.
Böttger 770.
Böttiger, Litt. 736.
Bombonnes 658.
Boracit 669.
Borstenarbeiter 713.
Bouchard, Litt. 835.
Bouveret, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 805.
Brände durch Salpetersäure 676.
— in Gasanstalten 808.
— in Kautschukfabriken 883.
— in Lackfabriken 871.
— in Zündwarenfabriken 782.
Braise chimique 714.
Brandt 679. 689.
Brass-founders-ague 755.
Braunschweiger Grün 748.
Brechweinstein 754.
Bremerblau 741.
Bremond 861. Litt. 862.
Brenzkatechin 842.
Breslau, Gasverlust in 798.
Bricheteau 646.
Briefmarken, bleihaltig 714.
Brillantgelb 844.
Brillantgrün 848.
Briquetts 827.
Britanniametall 753.
Brittan 750.
Bronze 738.
Bronzefabriken 739.
Bronzepulver 739.
Bronzestaub 739.
Brot, bleihaltig 713.
Brotöl 859.
Brouardel 782.
Brown, Litt. 735.
Brumleau 724.
Brunieren 754.
Brunneau 807. Litt. 804. 813.
de Bruyn 681.
Bryant 782.
Buchdruckereien, Bleivergiftung in 718.
Buchka, Litt. 836.
Bührer 781.
Büsing, H. 727.
Bullet-tree 887.
Bulowsky, Litt. 886.
Bunge, Litt. 898.
Bunsen's Thermometer 801.
Bunte, Litt. 856.
Buntpapierfabriken 713.
Burckhardt 718.
Burgmeister, Litt. 799.
Burowitz 756.
Busch 780.
Buttergelb 852.

C siehe auch K.
Cakes, Bleivergiftung durch 714.
Calomel 742.
Calvart und Johnson, Litt. 736.
Cameron, Litt. 668.
Canadol 855.
Cantagrel's Leckapparat 811.
Carboazotine 677.
Carbolöl 825.
Carbolsäure 825. 831 ff.
Carbolseife 826.
Carbolvergiftung 832.
Carbonit 686.
Carnallit 669.
Caro 836.
Carruthers, Litt. 862.
Carry, Litt. 735. 849.
Casselmann's Grün 741.
Castan, Litt. 673.
Caumont 744.
Cemente 711 ff.
Chance 661.
Chancel 770.
Chandelon 681.
Charcot, Litt. 657.
Chardonnet 684.
Charrin, Litt. 835.
Chevallier, 646. 878. Litt. 705. Litt. 753.
Chinolin 833.
Chinolingelb 844.
Chinolinrot 844.
Chlor, Vergiftung durch 657 ff. 663 ff.
Chlorcyan 894.
Chlorkalk, Gefahren des 657 ff. 663.
— macht Hyperhidrosis 852.
Chlorstickstoff 677.
Chrompräparate 702 ff.
Chromvergiftungen 702 ff.
Chrysamin 849.
Chrysanilin 844.
Chrysoidin 844. 849.
Clapton 737.
Claus, Gasreinigung nach 797.
Cloakenfeger 646 (Litt. 3).
Cloakengase 644.
Cloëz, Litt. 656.
Cnopf, Litt. 836.
Coester, Litt. 753.
Coignet 765.
Collodiumindustrie 834.
Combalusier 737.
Combemale, Litt. 737.
Condensator für Teer 795.
Congo 849.
Copaivbalsam 876.
Corallin 844. 848.
Corrigan 737.
Coupage 843.
Creolin 826.
Crevaux, Litt. 741.
Cromme, Litt. 898.
Curatulo, Litt. 835.

Curtius, Retortenofen von 710.
Custer 783.
Cyangas 897.
Cyanin 844.
Cyankalium 895 ff.
Cyankaliumfabriken 896.
Cyanverbindungen 893 ff.
Cymogen 854.
Czerny, Litt. 836.
Czyrwinski, Litt. 842.

Dachfilz 819. 821.
Dachpappen 819. 821.
Dahl 724.
Dammer, Litt. 898.
Dankelmann 773.
Dankwerth, Litt. 862.
Deakon-Prozefs 663.
Debois de Rochefort 737.
Dehio, Anilin 840. Litt. 842.
Delpech 882., Litt. 656. 886.
— und Hillaret 704.
Denaturierter Spiritus 834.
Denaturierung des Branntweins 875.
Dermatitis chemica 852.
Derosne 770.
Derville 861. Litt. 862.
Descamps 883.
Dessau, bleihaltiges Wasser in 714.
Devers 674.
Devic und Chatin, Litt. 737.
Diakonow 646.
Dietz 712.
Dinitrobenzol 680. 839.
Dinitroresorcin 844.
Diorrexin 677.
Donald 702.
Dood, Litt. 838.
Drahtgewebearbeiter 749.
Draper, Litt. 753.
Drechsler 834.
Dreyer, Rufsapparat 822.
Dualin 685.
Dünger, künstliche 707.
Duguet, Litt. 735.
Dujardin-Beaumetz 656. 883. Litt. 886.
Dumontier 703.
Dunbar 859. Litt. 862.
Dynamit 685. 689.

Echtgelb 844.
Echtrot 844.
Ecrasit 689.
Eichhorn 648.
Eisensalze, ungiftig 758.
Eitner, Litt. 753.
Ekzeme durch Brechweinstein 754.
Elbe, Verunreinigung der 671. Litt. 672.
Elektrische Entzündung 884.
Elektrizität gegen Bleivergiftung 716.
Elektrolyse, Chlorkalk durch 666.
Elektron-Aktiengesellschaft 666.
Elemiharz 877.
Elsafsgrün 844.
Elster, Kompressionspumpe von 811.
Emaillearbeiter 713.
Encephalopathia saturnina 715.
Engelhardt, Fr., Firnisfabrik 871.
v. Engelhardt 840.
— Anilin, Litt. 842.
Engler, C. 713.
Entflammungspunkt 857.
Entzündungspunkt 857.
Eosin 844. 849.
Erdös 779.
Erythrosin 844. 849.
Eschelmann 671.
Espirs Explosiv 677.
Etagenofen 712.
Ettmüller, Litt. 647.
Eulenberg, Litt. 647. 656. 668. 673.
— über Anilin, Litt. 842.
— „ Antimonwasserstoff 754.
— „ Kohlenoxyd, Litt. 804.
Euphorbium 877.
Exalgin 841.
Exhaustor 709.
Explosion von Petroleumlampen 862.

Fabrikabwässer s. Flufsverunreinigung durch chemische u. s. w. Fabriken und Abwässer der chemischen Fabriken.
Fabrikarzt in Zündholzfabriken 778.
Färber 834.
Falcone 755.
Falk, F. Litt. 668. 703.
— und Amelung 645.
Farbenfabriken, Krankheiten in 850 ff.
Farblacke 849.
Feilenhauer 713.
Feldmann'scher Apparat zur Ammoniakbereitung 809.
Felix 869. Litt. 886.
Feltz und Ritter, Litt. 741.
Fettkohle 793.
Fettleber 768.
Feu portatif 770.
Feuer s. Brände.
Feuerwerkerei 750. 754.
Firnisse 869.
Firnisfabriken 871 ff.
Fischer, F., Luftuntersuchungen 711.
— Litt. 799.
Fischsterben 813 (Litt. Kämmerer).
Fleck 766.
— über Arsenwasserstoff 749.
Fleischmann 878.
Fleury 735.
Flies, Litt. 886.
Fluorsilicium 709.
Flufsverunreinigung durch chemische u. s. w. Fabriken.
— (Arsen), Litt. 753.
— (Brechweinstein) 754.
— (Chlorkalifabriken) 671. 672.
— (Chrompräparate) 702.
— (Färbereien) 895.
— (Gasanstalten) 808.
— (Gaswässer und Kokereien) 673.
— (Knallquecksilber) 682.
— (Kupfer) 738.
— (Petroleum) 863.

Flufsverunreinigung durch chemische u. s. w. Fabriken.
— (Pikrinsäure) 845.
— (Schweinfurter Grün) 748.
— (Silber) 747.
— (Teerfabriken) 829.
— (Zink) 757.
— (Ultramarin und schweflige Säure) 711.
Fodor über Kohlenoxyd 801.
Fordos 746.
Francke 680.
Frankenburger, A., Litt. 836.
Freier Kohlenstoff 823. 828.
Freitag 771.
Fronmüller 807. 808.
Fuchsin 844. 846.
Fürbringer, Litt. 836.
Fürth 739.
Furnary 646.

Gahn 766.
Galbanumharz 876.
Gallard, Litt. 656.
Gallemaerts, Litt. 886.
Galtier, Litt. 673.
Galvanoplastische Anstalten 896.
Gamgee 676.
Garofalo, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Gartner 724.
Gas s. Leuchtgas.
Gasanstalten, Gefahren der 805 ff.
Gasarbeiter 805.
Gaskalk 797. 806.
Gaskohle 793.
Gasolin 854. 858.
Gasometer 797.
Gasreinigungsmasse 893.
Gasretorten 793.
Gasröhren 809.
— Brüche der 811.
Gasverlust 798.
Gaswasser 795. 797.
Gaultier de Claubry, Litt. 898.
Gay-Lussac-Türme 563.
Gebauer 765.
Gehe & Co. 765.
Gehlen 750.
Geist 770.
Gelatinirte Nitropulver 685.
Gelbe Farben s. Antimonverbindungen.
Gelbgufs 738.
Genteles' Grün 741.
Geppert, Blausäurevergiftung 897.
— über Kohlenoxyd, Litt. 804.
Gérardins 717.
Gerberei 896.
Gerstenhöfer 648.
Gewerbeekzem 835. 851.
Giant powder 685.
Giefsfieber 755.
Giftgrün 741.
Giftige Farben 844.
Gilvor 715.
Girard 823.
Gläser, Litt. 880.
Glykosurie b. Vergiftung m. Kohlenoxyd 803.
Glykuronsäure 838.
Göbel 674.
Goldschwefel 754.
Goltdammer 834. Litt. 836.
Gosio 752.
Grandhomme 634. 818. 838. Litt. 829. 838. 839. 842. 846. 849. 850. 852.
Greiff 829.
Grenadin 848.
Gretschichin, Litt. 836.
Greulich, Vergiftung durch H_2S 645.
Griesheim, chemische Fabrik 689.
Grotowsky 820. Litt. 830.
Grüne Farben s. Arsenpräparate.
— — s. Chrompräparate.
Grüneberg, Litt. 656.
Grünspan 740.
Gruson, H. 678.
Guermonprez 861. Litt. 862.
Güttler 679.
Guignet's Grün 703.
Gummigutt 877.
Gurdon, Litt. 656.
Gusserow über Bleisulfat 729.
Guttapercha 886.
Guttmann, O. 674. 677. 685. 686.

Hänisch und Schröder 711.
Häussermann 704. 772.
— Anilin, Litt. 842.
Halla, Litt. 850.
Haloxylin 677.
Hamberg 752.
Hannay 728.
Harbodt 646.
Harnack, Vergiftung durch Schwefelwasserstoff 645. 646.
Hartge, Litt. 842.
Harze 876.
Harzessenz 877.
Harzöl 876.
Hasenclever 648. 663. 666.
Hasenhaare 744.
van Hasselt 753.
Hausindustrie für Zündhölzer 780.
Heeven 680.
Hehner, Zinn in Nahrungsmitteln 745.
Heinecke 802.
Heinz, Litt. 836.
Heinzerling 780. Litt. 799. 853. 861. 864. 865. 886. 887.
— über Gasarbeiter 805. 806.
— „ Zündmasse 771.
— Anlage von Petroleumraffinerien 863.
— und Schmid 671.
Helianthin 849.
Helpup 755.
Henkel 773.
Herczel, Litt. 842.
Hermania 708.
Hermann, J. 724.
— Vergiftung durch Salpetersäure 676.
Herzaffektionen durch Blei 716.
Heumann'scher Apparat 857.
Heyer, Litt. 736.
Hillaeret 744.

Hillaret 704.
Hirondelles s. Cloakenfeger.
Hirschhornsalz 672.
Hirt 646 Litt. 647.
— über Anilin, Litt. 842.
— „ Bleivergiftung 715.
— „ Gasarbeiter 805.
— Kautschukarbeiter 882.
— „ Petroleumvergiftung 860.
— „ Phosphornekrose 781.
— „ Salpetersäure 675.
— „ Terpentinölvergiftung 878.
His, Litt. 836.
Hodenkrebs 820.
Hodson, Litt. 839.
Höfer, Litt. 853.
Hörmann, Litt. 705.
Hoffmann, Litt. 805. 836.
— Erkrankungen der Teerarbeiter 820. Litt. 829.
— Kohlenoxydvergiftung, Litt. 805.
Hochofengase 897.
van Holzbeck 718.
Holzdraht 772.
Holzgas 800.
Holzgeist 834.
Holzimprägnierung 821.
Hopfen, Schwefeln des, Litt. (Mair) 647.
Hoppe-Seyler, Kohlenoxydnachweis 802.
Horn, R. 725.
Horsford, Litt. 736.
Horsford-Brot 784.
Houlés und Pietra Santa 737.
van Hove, Litt. 735.
Huber, A., Litt. 836.
— Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Hüttenkatze 715.
Husemann, Litt. 656. 668. 839. 862. 898.
Hutfabrikation 744.
Hutmacher 834.
Hydraulik 795.
Hydrochinon 842.
Hyggins 773.
Hyperhidrosis 852.

Indigo 844. 849.
Indophenol 844.
Irinyi 770.
Irrespirable Gase (Litt. 1) 647.
Irviny 676.
Irwine, Rufsapparat 822.

Jacubasch, Litt. 829.
Janit 677.
Jankovitz 770.
Jaquartweber 714.
Jettel 771.
Jodkalium gegen Blei 716.
Johannessohn 752.
Jones, Ofen von 657.
Jüngken 768.
Jurisch 646 (Litt.) 649. 659. 706.

K siehe auch C.
Kämmerer, Fischsterben durch Gaswasser 813 (Litt. 7).
— 770.
Kaemmerer, H. 682.
Kainit 669.
Kaiser Ferdinand Nordbahn 726.
Kaisergrün 703.
Kalisalze, Verarbeitung des 668 ff.
Kanalgase 644.
Kannelkohle 793.
Kant, Litt. 741.
Karburieren v. Leuchtgas 799.
Kartonfabriken 714.
Kasseler Gelb 754.
Kaufmann und Rosenthal 646.
Kaustisches Natron 659.
Kautschuk 880 ff.
Kautschukfabrikation 754.
Kautschukfirnis 874.
Kayser 754.
Kelp, Litt. 886.
Kerschensteiner 739.
Kersting, Litt. 736.
Kiefernekrose 768.
Kieserit 668.
Kind 773.
Kirberg 724. 725.
Kirchheim, Litt. 829.
Klaus 661.
Kleiderstoffe, arsenhaltig 749.
Kleidung in Pulverfabriken 679.
Klemm, C. 711.
Kloakenfeger 646 (Litt. 3).
Kloakengase 644.
Klüppelberg 678.
Knallquecksilber 681 ff. 896.
Knochen zur Phosphordarstellung 766.
von Knorre, Litt. 736.
Kobaltnitrat gegen Blausäure 897.
Kobert über Kohlenoxydvergiftung 803.
— „ Terpentin 878.
— „ Zinnvergiftung 745.
Köhler 780. 823. Litt. 829.
König, Verunreinigung der Gewässer, Litt. 672.
Körting's Dampfstrahlexhaustor 796.
Kohlenoxyd im Leuchtgas 800 ff.
— im Teer 829.
— Nachweis des 801. 803.
— Vergiftuug durch 802. 810.
Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804. 813.
Kohlenstoff, freier 828.
Kolinski, Litt. 835.
Kollermühlen 678.
Kollmeier, Litt. 836.
Kolophonium 877.
Konditoren 749.
Kongo 844.
Konserven, bleihaltig 713.
Kopalfirnis 873.
Korchenewski 860.
Krankheit der Kloakenfeger.
Krankheiten, s. d. einzelnen Gewerbe und Industrien.
Kraus und Pichler, Litt. 673.
Krauss, Litt. 836.
Kraut, Verunreinigung der Elbe, Litt. 672.
Kreiss 709.
Kron, R. 684.

Krünitz 770.
Krukenberg, Litt. 836.
Kryolith 662.
— Soda aus 662.
Kühler für Teer 795.
Kühne, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 805.
Künstliche Dünger 707.
— Seide 684.
Kugelmühlen 704. 709. 726.
Kugler 798.
Kuipers 769. 780.
Kunath 813. (Litt.) 823.
Kunkel, Kohlenoxydnachweis 803. Litt. 805.
Kupferbrust 737.
Kupferfarben 741.
Kupferne Gefäfse 738.
Kupferstaub 738.
Kupferverbindungen 737 ff.
Kupfervitriol 740.

Lachaux, Litt. 886.
Lackbereitung 871.
Lackindustrie 834.
Lackierer 749.
Lackmöbelfabriken 713.
Läuferwerke 678.
Lagermetall 753.
de Laire 823.
Laming'sche Masse 797.
Lancereaux, Litt. 735.
Landsberg 885.
Langerhans, Litt. 836.
Lassar, irrespirable Gase, Litt. 647.
Latimer 737.
Layet, 647. Litt. 656. 778.
Leblanc, Soda nach 657 ff.
Leclanchet, Elemente, Bleivergiftung durch 714.
Lederanzüge in Pulverfabriken 679.
Lederit 677.
Leger 746.
Lehmann, K. B. über Bleisulfat 729.
— über Salzsäure 662.
— „ Schwefelkohlenstoff 883. Litt. 655. 886.
— „ Vergiftung durch H_2S. 645.
— „ Vergiftung durch schweflige Säure 647.
— „ Gefahren durch Petroleumlampen 862.
Leich, Litt. 753.
Leichtöl 824.
Lenk 683.
Leplat, Litt. 886.
Lermer, Litt. 736.
Lesser, Litt. 898.
Letheby 779.
Letternkästen, Bleistaub der 779.
Letternmetall 753.
Leuchtgas, Analyse des 800.
— Bestandteile des 800.
Leuchtgasfabrikation 793.
Leuchtgasindustrie 793.
Leucin bei Phosphorvergiftungen 768.
Lévy 878. Litt. 656.
Lewes, Litt. 813.
Lewin, L. 861. Litt. 829.
Lewy, Litt. 836.
— denaturierter Spiritus 835.
Leyboldt, Litt. 799.
Leyendecker & Co. 722 ff.
Lichtgrün 848.
Liersch 878.
Linoleumfabriken 875.
Lithofracteur 685.
Löwe 724.
— Patent von 680.
Löwy, Litt. 850.
Lohmann 680. 876. Litt. 880.
Lohmeyer 753.
London, Gasverlust in 798.
Lop, Litt. 886.
Lorinser 770.
Luboldt 765.
Lüssem, Kohlenoxydvergiftung 804. Litt. 813. Litt.
Luftmischer 855.
Lundström 771.
Lunge, Kondensator von 658.
Lungenerkrankungen d. Thomasschlacken 709.
— in Cementfabriken 712.
Lungenschwindsucht in Broncefabriken 739.
Lux'sche Wage 801.
Lydit 689.

Mactear 657.
Magdalarot 844.
Magitot 779.
Main, Verunreinigung des 809.
Mair, Litt. 647.
Malachitgrün 844. 848.
Maler (Stuben-) 749.
Malétra 648.
Maramaldi 755.
Marie, Litt. 886.
Marquard, Litt. 736.
Marron 848.
Martiusgelb 845.
Maschka, Litt. 836.
Matratzen, bleihaltig 713.
Matthieu Plessy's Grün 703.
May 782.
Mayrhofer, Litt. 741.
Medlock, Litt. 736.
Mehlis und Behrends 678.
Melinit 689.
Mendelssohn, Litt. 838.
— Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Mephitis (Litt. 3) 646.
Mercier, Ofen von 721.
Merker 758.
Messing 738.
Messingarbeiter 737.
Messingfieber 755.
Messinggiefsfieber 738.
Metallbüchsen 713.
Metaphosphorsäure 766.
Methylenblau 844. 849.
Methylviolett 844. 848.
Meyer, E., Litt. 842.
Miesner, Litt. 836.

Milch gegen Bleivergiftung 716.
Milne 665.
Mineralkautschuk 856.
Mischapparat 708.
Mitis Grün 748.
Mittelöl 825.
Mittler's Grün 703.
Miura 716.
Mock, Litt. 741.
Möbelpolierer 835.
Mond 662.
Monod, Litt. 836.
Monopole für Zündhölzer 782.
Morbidität der Schwefelsäurearbeiter 649.
— in der chem. Industrie 634.
Morrow, Litt. 829.
Mühle für Bleiweifs 726.
Mühlen 678.
— für Kalisalze 669.
Mühlsteine 713.
Müller, Anilin, Litt. 842.
— (Anilinvergiftung) 840.
Muffelofen 721.
Murchison und Budd 646.
Musivgold 745.
Myrrhe 877.

Nähterinnen 713.
Nahrungsmittel, bleihaltig 713.
Naphta, A. 855.
— B. 855.
— C. 855.
Naphtalin 825. 830.
Naphtol 842.
Naphtolgelb S. 844. 846.
Naphtolgrün B. 844.
Napias 713.
Nasse 768.
Natronhydrat 659.
Naumann, A. 706.
Naunyn 715.
— über Phosphor 767.
Nawratil 855.
— Litt. 644.
Neapelgelb 754.
Neu-Stafsfurt 671.
Neuerburg 726.
de Neufville 718.
Neusilber 738.
Neuwieder Grün 748.
Nevin, Litt. 736.
Nieden, Litt. 836.
Nietzki, Litt. 838.
Nitrierapparate 683.
Nitrobenzol 680. 837.
Nitroglycerin 685 ff.
— bei Kohlenoxydvergiftung 804.
Nitroglycerinfabriken 697.
Nitroprussitverbindungen 894.
Nitropulver 685.
Nitrosofarbstoffe 844.
Nitrosylschwefelsäure 648.
Nitrotoluol 839.
Noad, Litt. 736.
Nowak 783.
Nuel, Litt 886.
Nürnberg 739.
— Verunreinigung der Pegnitz 809.
Nysten, Litt. 673.

Oblaten 749.
Odling, Litt. 736.
Oefen, s. die Namen der Erfinder.
Oehler, K., Farbenfabrik 846 ff.
Oelfirnisse 870.
Oellackfirnisse 873.
Oelsaures Kupfer 741.
Ogier, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Ohlmüller, Verunreinigung der Gewässer, Litt. 672.
Oidium Tuckeri 643.
Olive 709.
Olivenöl gegen Blei 717.
Ollivier, Anilin, Litt. 842.
Opium gegen Blei 716.
Oppler, Litt. 829. 830. 839. 849. 876.
Orange 844.
— I 849.
— II 849.
— III 849.
Orfila, Litt. 668.
Ost 800. Litt. 898.

Päonin 844.
Palladiumchlorür, Reagenz auf Kohlenoxyd 801.
Pander 703.
Panienski 715.
Pannetier's Grün 703.
Papierarbeiter 749.
Papierfabriken 713.
Papillome des raffineurs de pétrole 861.
Pappenheim, Litt. 647. 673.
Paraffine 827.
Paraffinfabriken 820.
Paraffinöl 855.
Pafsburg 680.
Patenko 746.
Pauli, Litt. 836.
Pech 825. 827.
Pechinev-Prozefs 663.
Pécholier und Saintpièrre 740.
Pegnitz, Verunreinigung der 809.
Penicillium brevicaule zersetzt Arsenverbindungen 752.
Pensky's Petroleumprüfer 869.
Penzoldt 834. Litt. 835.
Perret 648.
Perubalsam 876.
Petralit 677.
Petroleumäther 855.
Petroleumfabriken 863.
Petroleumgas 800.
Petroleumindustrie 853.
Petroleumlampen 862.
Petroleumprober 857.
Petroleumraffineure 822. 861.
Petroleumvergiftung 860 ff.
Pettenkofer, Leuchtgasvergiftung 813.
Peyron, Vergiftung durch H_2S 645.
Pflanzenwuchs durch Kohlenoxyd gestört 804.
Pfleiderer 708.

Pharaoschlange 893.
Phenacetin 841.
Phloxin 844.
Phosphin 848.
Phosphor 765 ff.
Phosphorbronze 784.
Phosphordämpfe 778.
Phosphorfabriken 765.
Phosphorfreie Zündmasse 772.
Phosphornekrose 768. 775.
Phosphorvergiftung 767 ff.
Phosphorwasserstoff 767. 778.
Photographen 896.
Pichler s. Kraus.
de Pietra-Santa 646.
Pikrinsäure 844. 845.
Pincksalz 745.
Piorry, Litt. 656.
Plattenturm 674.
Plisson 674.
Poelchen, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Pöpel 883. Litt. 886.
Poincaré, Litt. 656.
Poleck, Geruch des Leuchtgases, Litt. 804. 813.
Polierer 834.
Polyák, Litt. 741.
Polyhalit 669.
Ponceau 844. 849.
Popoff 755.
Poppe 714.
Popper 783.
Pouchet, Litt. 736.
Präpariersalz 745.
Precht 671.
Prinz und Kreiss 709.
Propylen 802.
Puder, bleihaltig 714.
Pürkhauer, Litt. 836.
Plüsch 725.
Pultmann, Litt. 736.
Pulver, rauchloses 685.
— s. a. Dynamit.
Pulverfabriken 689 ff. 690.
Pulvermühlen 689.
Pyoktanin 848.
Pyridin 833 ff.
Pyridinbasen 834.
Pyritschwefelsäure 662.

Quecksilberverbindungen 741 ff.
Quecksilberoxyd 744.
Quecksilbervergiftung durch Zündhütchen 683.
— Mittel gegen 673.

Ramazzini 785.
Raubert über Zinkvergiftung 755.
Rauchbelästigung 808.
Rauchloses Pulver 685.
Realgar 750.
Reese, Litt. 735.
Reichardtit 669.
Reinhard, Litt. 880.
Reinigungskasten 796.
Rempel 655.
Rendu, Litt. 886.
Resorcin 842.
Rheilen, Litt. 862.
Rhein.-Westf. Akt.-Ges. 683.
Rhenania 663.
Rhexit 685.
Rhigolin 854.
Rhinitis bei Chromvergiftungen 704.
Rhodanaluminium 893.
Rhodanammonium 893.
Rhodanchrom 893.
Rhodanquecksilber 893.
Rhodanverbindungen 893.
Rhusma 750.
Richardson, Litt. 862.
Richter 885. Lit. 886.
Riedel, B. 769.
Ris 781.
Roberts 713.
Roburit 677. 680. 839.
Roehl 680.
Römer, St. 770.
Rohbenzol 825.
Rohrmann 658.
v. Rokitansky, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Rosanilin 846.
Rosein 347.
Rosenblatt, Litt. 657.
Rosenboom 798.
Rosenthal s. Kaufmann.
— Litt. 813.
Rosolsäure 844. 848.
Rossel 766.
Rofshaarmatratzen, bleihaltig 713.
Roter Phosphor 767. 783.
Rotgufs 738.
Roth, M. 724.
— Patent von 670.
Rotöl 846.
Rouleauxarbeiter 749.
Roussin, Litt. 741. 898.
Rubin 847.
Rubner, Litt. 672.
— Kohlenoxydnachweis 803. Litt. 805.
Runge 817.
Rupp, G. 713.
Rufsbelästigung 808.
Rufsfabrikation 819. 821.
Rydigier, Litt. 836.

Saarbach, Litt. 839.
Sacher 755.
Sachsenberg 709.
Safranin 844. 849.
Safransurrogat 844. 845.
Salkowski, Kohlenoxydnachweis 803.
Salleron-Urbain'scher Apparat 857.
Salpetersäure, Gefahren der 674 ff.
— Herstellung der 674 ff.
Salzsäurefabriken 657 ff. 662.
Sanger 752.
Sapeliers 656.
Sapokarbol 826.
Savalle'scher Apparat 830.
Schachtel der Schweden 774.

Schadenfeuer s. Brände.
Schädler, Litt. 853.
Schaffner, Litt. 668.
Schauenstein, Litt. 668.
Scheele 766.
Scheel'sches Grün 748.
Scheidepulver 738.
Scheiding 688.
Schellack 876. 879.
Schestopal, Litt. 856.
Schickhardt, Litt. 753.
Schieferölgas 800.
Schieferweifs 725.
Schiefsbaumwolle 683 ff.
Schiefspulver 677 ff.
Schindler 750
Schindler's Werk 711.
Schitzer's Grün 703.
Schleicher, Litt. 836.
Schlösing 782. 783.
Schmidt, Anilin, Litt. 842.
— E., Undichtigkeitsprüfer 811.
Schmieröl 855.
Schmitz, Litt. 836.
Schneiderinnen 749.
Schnupftabak 713.
Schönebeck, chemische Fabrik zu 708.
Schönit 669.
Schornsteinfegerkrebs 820. 822. 861.
Schreiber, Litt. 672.
Schriftgiefser 713.
Schriftgiefsereien, Bleivergiftung in 718.
Schriftsetzer 713.
Schröder 711.
— Litt. 839.
— s. Strassmann.
Schrötter 767. 771.
Schrotfabriken 719.
Schuchart und Wehling, Litt. 735.
Schuchhardt, Anilin, Litt. 841.
Schütte & Co. 885.
Schützenberger 676.
Schuler Litt. 652. 654.
— über Bleivergiftung 714.
— „ Giftgrün 741.
— „ Phosphornekrose 780.
— „ Terpentinölvergiftung 878.
— und Burckhardt über Bleivergiftung 718.
Schutznadel für Zündschnure 681.
Schwalbe, Litt. 886.
Schwarz, Litt. 835.
Schwedische Streichhölzer 771.
Schwefelarbeiter 643 ff.
Schwefelkohlenstoffvergiftung 654. 882.
— Litt. 887.
Schwefelsäure in der Luft 711.
— Vergiftung durch 648 ff.
Schwefelwasserstoff, Vergiftung durch 644.
Schweflige Säure in der Luft 711.
— Vergiftung durch 646.
Schweinfurt, Verunreinigung des Main 809.
Schweinfurter Grün 748.
Schwerin, Kohlenstoffvergiftung, Litt. 804.
Schweröl 825. 827.
Schwindsucht s. Lungenschwindsucht.
Sebold 773.
Secheyron, Litt. 836.
Securit 681.
Seide, künstliche 684.
Seiffert, Litt. 850.
Selmi 752.
Selbstentzündung der Steinkohlen 808.
Selwig und Lange 684.
Semmola 716.
Serafini 717.
Setzersäle, Blei in 719.
Seubert 767.
Seydel 876.
Shoop, Litt. 753.
Siegellack 879.
Silberhüttenarbeiter 647.
Silberpräparate 746.
Silesia 709.
Simon, J., Litt. 836.
— über Messingfieber 755.
Skruber 796.
Smaragdgrün 703.
Smith 713.
Snider 756.
Socquet, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Sodafabriken 657 ff.
Sodarückstände 661.
Solidgrün 844.
Solvay, Soda nach 661.
Sombrero 766.
Sombrerit 766.
Sommerbrodt, Kohlenoxydvergftg., Litt. 805.
Sommerfeld, Litt. 736.
Sonnenkalb, Anilin 840. Litt. 841.
Spence 648.
Spielwaren 749.
Spiritus, denaturiert 834.
Spitzenarbeiterinnen 713.
Sprengel, Explosivstoffe nach 689.
Sprenggelatine 686.
Sprenghütchenfabriken 694.
Sprengstoffe, Ges. über Verkehr mit 689.
Sprengstoffindustrie 677.
Stadelmann, Litt. 886.
Stahlmann 840. Litt. 736.
Starkow, Anilin, Litt. 841.
Stassfurtit 669.
Statistik der chem. Industrie, s. Unfallstatistik.
— der Phosphornekrose 780.
Staub; Pech 829.
Staubsammler 709.
Stearinlichter 749.
Steinbrecher 669.
Sterblichkeit in der chem. Industr. 634.
Stevens 724.
Stinkasant 876.
Stocker, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 804.
Stockhausen 712.
Storax 876.
Strassmann, H. (Litt.) 836. Litt. 839.
— und Schröder, Litt. 702.
Streichhölzer 765 ff.
Stumpf 718.
Sublimat 743.
Sudenburger Maschinenfabrik 684.

Sumpfgas im Leuchtgas 802.
Suochard, Litt. 673.
Superphosphate 707.
Sury-Bienz Litt. 753. 886.
Sylvester 724.

Tachhydrit 668.
Tamassia 646.
Tanquerel des Planches 712.
Tapeten, arsenhaltig 749.
Tapetenarbeiter 749.
Tapetenindustrie 740.
Tapezierer 749.
Tardieu, Litt. 741.
— Litt. 898.
Tarlatan 749.
Taylor, Litt. 673.
Teer, Bestandteile des 818.
Teerarbeiter, Morbidität der 820.
Teerblasen 824.
Teerdestillation 823.
Teerfarben 830 ff. 844.
Teergewinnung 817.
Teerkrätze 820.
Teerscheider 823.
Telegraphenaufseher 714.
Terpentin 771. 877 ff.
Terpentin-phosphorige Säure 780.
Terpentinölfirnis 874.
Terpentinöl gegen Phosphorvergiftung 779.
Terpentinvergiftung 780.
Terrier, Litt. 836.
Thee, bleihaltig 714.
Thelen 658. 670.
Thenius, Litt. 799.
Thiel 706.
Thomasschlacke 707. 709.
Thome, Litt. 735.
Tischler 834.
Töpfer 713.
Töpferkolik 715.
Toluidin 840.
Treemann, W. 714.
Tremor durch Blei 716.
Trimble, Kohlenoxydvergiftung, Litt. 805.
Trinkwasser, bleihaltig 714.
Trockenhäuser für Zuckerrüben 647.
Trockenmühle für Bleiweifs 726.
Tropäolin 000 849.
Tropäoline 844.
Trost, Litt. 753.
Tunkapparate 773.
Tunkhölzer 770.
Turiner Lichtchen 770.
Typen, bleihaltige 713.
Typenfabriken, Bleivergiftung in 718.

Uffelmann, Litt. 869.
Ultramarine 710 ff.
Undichtigkeitsprüfer für Leuchtgas 811.
Unfälle in der chem. Industrie 631.
Unfallstatistik d. chem. Industr. in Deutschland 631.
— in Oesterreich 635.
Unfallverhütungsvorschriften der chem. Industrie 652. 653. 690. 758. 776.
Unfallverhütungsvorschriften für Gewerkbetriebe 841.
Unger und Bodländer 745.
United Alkali Co. 652. 667. 668.
Untersalpetersäure 674.

Vakuumapparat 670.
Veith 863. Litt. 853. 856. 864.
Verdächtige Farben 844.
Vergiftungen, s. d. einz. Körper.
Vergolder 834.
Verunreinigung der Flüsse, s. Flufsverunreinigung.
Vigorit 686.
Viktoriablau 848.
Viktoriagelb 845.
Viktoriagrün 844. 848.
Villaret 769.
Vincout 870.
Viron 703.
Vogt 671.
Volkmann 820.
Vorlagen für Teer 823.
Vorlauf 824.
Vulcanit 677.

Wachsstöcke 749.
Wachstuchfabriken 874.
Waechter, Litt. 753.
Wallenberg 713.
Walsh 657.
Wassergas 801.
Wasserstoffsuperoxyd gegen Blausäure 897.
Weber, C. O. 683.
— R., Kontakt gegen Gasexplosion 812.
— Petroleum 862.
Wegner 769.
Wehling, Litt. 735.
Weichharze 876.
Weihe 778.
Weinberger, Litt. 862.
Weiss, J. 709.
Weifses Schiefspulver 894.
Weifsfeuer 750.
Weifsguís 738.
Weldon-Prozefs 663. 666.
Wendschuh, Litt. 701.
Wenzel, Direktor 637.
Werner, Litt. 839.
— und Pfleiderer 708.
Wernich, Litt. 869.
— und Wehmer, Litt. 869.
Wertheimer, Anilin, Litt. 842.
Westphalit 677. 680.
Weyl, Th. Azofarben meist ungiftig 849.
— über bleihaltige Nahrungsmittel 713.
— „ Bleivergiftung, Litt. 735.
— „ Safransurrogat 845.
— „ sicilianische Schwefelarbeiter 643.
— Litt. 838 (No. 5 u. 6). 849 (No. 5). 850 (No. 15). 853 (No. 5). 861 (No. 2). 886 (No. 23).
Weihrauch 877.
White 745.
Wiecyk, Litt. 862.
Wing 767.

Winkler, Cl., Litt. 644.
— 711.
Wismutgelb 754.
Witt 662.
Wolf (Fabr.-Insp.) 649.
— Kautschukfabrikation 880.
— C. Schutznadel von 681.
Wollschwarz 844.
Wolffhügel, über Bleivergiftungen, Litt. 735.
— „ Bleivergiftung 746.
Wright 790.
Würzburg, Verunreinigung des Main 809.
Wüstenhagen 670.
Wunderlich, W. 684.

Xyllidin 840.

Zängerle, Litt. 865.
Zahnärzte in Zündholzfabriken 778.
Zahnkaries bei Phosphorarbeitern 778..
Zalabara, Litt. 657.
Zeitler 724.
Zeller, Litt. 647.
Ziegler 652.
Zinkgefäfse 755.
Zinkpräparate 755.
Zinkstaub 756.
Zinkvergiftung, sog. 755.
Zinkweifs 756.
Zinnbleilegierungen 744 ff.
Zinnbronce 745.
Zinngiefser 713.
Zinnober 742.
Zinnverbindungen 744 ff.
Zinnvergiftung 745.
Zuckerindustrie, Hyg. der 647. Litt. (Zeller).
Zündhölzer 765 ff.
Zündholzmonopol 782.
Zündhütchenfabriken 694.
Zündmasse 771.
Zündwaren 765 ff.

Verzeichnis der Abbildungen

zu Heinzerling, Anorganische Betriebe.

Abbildung No.	Seite	Original oder entnommen
1	651	Alisch D.-R.-P. 49643.
2	652	Alisch in Wagner, Jahresber. f. chem. Techn. 1889, S. 575.
3	653	Daselbst.
4—7	660	Jurisch, Ueber die Gefahren der Arbeiter in den chem. Fabriken, Berlin 1895, S. 15.
8—11	664	Hasenclever, Chem. Ind. 1893 S. 372, Wagner-Fischer, Jahresber. d. chem. Techn. 1893 S. 411.
12	666	Jurisch, Ueber die Gefahren der Arbeiter in den chem. Fabriken, Berlin 1895.
13—15	670	Amtlich. Jahresber. d. m. d. Beaufsicht. von Fabriken betrauten Beamten 1879 S. 106.
16—17	671	Thelen D.-R.-P. No. 771.
18	708	Amtl. Jahresber. d. m. d. Beaufsicht. von Fabriken betrauten Beamten 1879 S. 108.
19	726	Wagner-Fischer, Jahresber. f. chem. Techn. 1889 S. 580.
20	727	Leyendecker, Abhandl. über d. nachteil. Einw. des Bleies auf d. Gesundh. d. Arb. (Hygieneausstellung Berlin).

Frommannsche Buchdruckerei (Hermann Pohle) in Jena — 1577

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Gewerbehygiene.

Teil II.

Spezielle Gewerbehygiene.

Abteilung 3.

Hygiene der chemischen Grossindustrie.

Bearbeitet von

Dr. med. F. Goldschmidt,
Arzt in Nürnberg.

Chr. Heinzerling,
Dozent an der technischen Hochschule in Darmstadt.

Dr. Helbig,
Oberstabsarzt a. D. in Dresden.

Dr. E. Roth,
Regierungs- u. Medizinalrat in Oppeln.

Dr. med. Th. Weyl,
Privatdozent in Berlin.

Mit 38 Abbildungen im Text.

JENA,
VERLAG VON GUSTAV FISCHER.
1896.

Diese Abhandlungen bilden zugleich die **29. Lieferung** des

Handbuch der Hygiene

herausgegeben von Dr. THEODOR WEYL in Berlin.

ACHTER BAND. VIERTE LIEFERUNG.

Preis für den Einzelverkauf: . . . . . 7 M. — Pf.

HANDBUCH DER HYGIENE

in 10 Bänden.

Herausgegeben von **Dr. med. Theodor Weyl** in Berlin.

Das **„Handbuch der Hygiene“** stellt sich nicht in den Dienst einer bestimmten Schule, sondern will sich einen möglichst unparteiischen Standpunkt bewahren; es sind deshalb die Vertreter der verschiedensten Schulen zur Mitarbeit an demselben aufgefordert worden. Für die *Kapitel praktischen Inhalts* wurden vorzugsweise solche Mitarbeiter herangezogen, welche durch ihre berufsmäßige Beschäftigung besonders geeignet waren, das übernommene Thema zu bearbeiten. Es ist deswegen ein großer Teil der Herren Mitarbeiter aus den Reihen der Architekten und Ingenieure gewählt worden. Wo indessen bei einzelnen Kapiteln neben der Bearbeitung durch die Techniker die Mitarbeit des hygienisch ausgebildeten Mediziners erforderlich war, hat der Herr Herausgeber eine Verteilung des Stoffes vorgenommen, und es wird ihm hoffentlich geglückt sein, die Zuständigkeit des Mediziners einerseits und die des Technikers andererseits in zutreffender Weise zu begrenzen.

Die *Gewerbehygiene* soll entsprechend ihrer Wichtigkeit eine besonders eingehende Bearbeitung finden; Abschnitte wie *Strassenhygiene*, *allgemeine Bauhygiene* und *Wohnungshygiene* werden eine so ausführliche Darstellung finden, wie sie bisher in deutscher Sprache wohl noch nicht versucht wurde.

Der *Bakteriologie* als solcher wurde eine besondere Abteilung nicht gewidmet. Sie erscheint aber als eine der zahlreichen Methoden, deren die Hygiene bedarf in allen denjenigen Kapiteln, in denen sie, wie in der Lehre vom Boden, vom Trinkwasser, in der Theorie der Infektionskrankheiten, zur Lösung der hygienischen Fragen ihre Hilfe leiht und häufig den Ausschlag giebt.

Das **„Handbuch der Hygiene“** soll in etwa 10 Bänden im Gesamt-Umfange von 200 bis höchstens 250 Druckbogen erscheinen.

Die Bände werden in der nachstehenden Einteilung herausgegeben werden:

BAND I **ist vollständig erschienen.** Abteilung 1:

Vorwort vom Herausgeber.

*Organisation der öffentlichen Gesundheitspflege in den Kulturstaaten (Prof. Finkelnburg in Bonn). Einzelpreis M. —,80, Subskriptionspreis M. —,80.

*Boden (Prof. von Fodor in Budapest). E.-Pr. M. 4,50, S.-Pr. M. 3,60.

*Klima (Prof. Aßmann in Berlin). } E.-Pr. M. 2,50.
*Klimatologie u. Tropenhygiene (Dr. Schellong in Königsbg.). } S.-Pr. M. 2,—.

*Kleidung (Prof. Kratschmer in Wien). E.-Pr. M. 2,—, S.-Pr. M. 1,50.

Abteilung 2: Trinkwasser und Trinkwasserversorgung: **Bereits erschienen.**

*a) Wasserversorgung, technische Kapitel (Oberingenieur Oesten in Berlin).

*b) Bakteriologie des Trinkwassers (Prof. Löffler in Greifswald).

*c) Chem. Untersuchung des Trinkwassers (Direkt. Dr. Sendtner in München).

d) Beurteilung des Trinkwassers (die unter b und c genannten Herren).

BAND II: Städtereinigung. Abteilung 1:

*Einleitung: Die Notwendigkeit der Städtereinigung und ihre Erfolge (Prof. Blasius in Braunschweig). } **Bereits erschienen.**

*Abfuhrsysteme (Prof. Blasius). } E.-Pr. M. 8,—.
*Schwemmkanalisation (Prof. Büsing in Berlin-Friedenau). } S.-Pr. M. 6,—.

*Rieselfelder: a) Anlage, Bewirtschaftung und wirtschaftliche Ergebnisse (Landwirt Georg H. Gerson in Berlin). } **Bereits erschienen.**
b) Vermeintliche Gefahren für die öffentliche Gesundheit (der Herausgeber). } E.-Pr. M. 1,80.
*Landwirtschaftl. Verwertung der Fäkalien (Direkt. Dr. J. H. Vogel in Berlin). } S.-Pr. M. 1,20.

Flußverunreinigung (Privatdozent Dr. Jurisch in Berlin).

Fortsetzung auf der 3. Seite des Umschlags.

Abteilung 2: *Leichenwesen einschl. der Feuerbestattung (Med.-Rat Dr. Wernich in Berlin). E.-Pr. M. 3,50. S.-Pr. M. 3,50.
*Abdeckereiwesen (Medizinalrat Wehmer in Coblenz).
*Straßenhygiene, d. i. Straßenpflasterung, -reinigung u. -besprengung, sowie Beseitigung der festen Abfälle (Bauinspektor E. Richter in Hamburg). E.-Pr. M. 2,80. S.-Pr. M. 2,—.
Bereits erschienen.

BAND III ist vollständig erschienen. Nahrungsmittel und Ernährung.

Abteilung 1:
*Einzelernährung und Massenernährung (Prof. J. Munk in Berlin). E.-Pr. M. 3,—, S.-Pr. M. 3,—.
*Nahrungs- und Genußmittel (Prof. Stutzer in Bonn). E.-Pr. M. 4,50, S.-Pr. M. 3,50.
*Gebrauchsgegenstände, Emaillen, Farben (der Herausgeber). E.-Pr. M. 2,—, S.-Pr. M. 1,50.
Abteilung 2: *Fleischbeschau (Direktor Dr. Edelmann in Dresden). E.-Pr. M. 2,—, S.-Pr. M. 4.—.
Bereits erschienen.

BAND IV ist vollständig erschienen. Allgemeine Bau- und Wohnungshygiene.

Abteilung 1:
*1) Einleitung: Einfluß der Wohnung auf die Gesundheit (Sanitätsrat Dr. Oldendorff in Berlin).
*2) Das Wohnungselend der großen Städte (Dr. Albrecht von der Centralstelle für Arbeiterwohlfahrt in Berlin). E.-Pr. M. 4,50. S.-Pr. M. 3,60.
*3) Beleuchtung:
a) *Theoretischer Teil (Prof. Weber in Kiel).
b) *Gasbeleuchtung (Ingenieur Rosenboom in Kiel).
c) *Elektrische Beleuchtung und andere Anwendungen des elektr. Stromes im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege (Dr. Kallmann, Elektriker der Stadt Berlin). E.-Pr. M. 2,80. S.-Pr. M. 2,—.
*4) Heizung und Ventilation (städt. Ingenieur Schmidt in Dresden). E.-Pr. M. 4,50. S.-Pr. M. 3,—.

Abteilung 2: Bereits erschienen.
*1) Hygiene des Städtebaus (Baurat Stübben in Köln).
*2) Wohnungsaufseher und Wohnungsämter (Reg.- und Medizinalrat Dr. A. Wernich in Berlin). E.-Pr. M. 3,50. S.-Pr. M. 2,50.
*3) Das Wohnhaus. a) *Bau- u. Einrichtung d. Wohnhauses (Doz. Chr. Nußbaum in Hannover).
b) *Bakteriologie der Wohnung (Prof. Hüppe in Prag).
c) *Gesetze, Verordn. u. s. w. betreffend billige Wohnungen (Reg.- u. Med.-Rat Dr. A. Wernich in Berlin). E.-Pr. M. 9,50. S.-Pr. M. 4,50.

BAND V: Spezielle Bauhygiene [Teil A]. Abteilung 1: Krankenhäuser.
a) *Bau der Krankenhäuser (Bauinspektor Ruppel in Hamburg). Erschienen.
b) Verwaltung der Krankenhäuser (Direktor Merke in Moabit-Berlin).
Abteilung 2: Gefängnishygiene (Geheimrat Dr. Baer in Berlin).

BAND VI: Spezielle Bauhygiene [Teil B].
*Markthallen und Viehhöfe (Baurat Osthoff in Berlin). E.-Pr. M. 2,—, S.-Pr. M. 1,50.
*Volksbäder (Bauinspektor R. Schultze in Köln). E.-Pr. M. 1,80. S.-Pr. M. 1,20.
*Theaterhygiene (Prof. Büsing in Berlin-Friedenau).
*Asyle, niedere Herbergen, Volksküchen u. s. w. (Privatdocent und Baumeister Knauff und der Herausgeber, beide in Berlin). E.-Pr. M. 2,50. S.-Pr. M. 2,—.
*Schiffshygiene (Dr. D. Kulenkampff in Bremen).
Bereits erschienen.
*Eisenbahnhygiene (Sanitätsrat Dr. Braehmer in Berlin).
Aerztliche Ansprüche an militärische Bauten: Militärlazarette u. s. w. (Oberstabsarzt Dr. Krocker in Berlin).

BAND VII ist vollständig erschienen. Abteilung 1:
*Schulhygiene (Oberrealschulprofessor Dr. L. Burgerstein u. k. k. österr. Sekretär i. Min. d. Inn. Dr. Netolitzky [mediz. Kapitel] beide in Wien). E.-Pr. M. 10,50, S.-Pr. M. 8,—.

Abteilung 2:

*Oeffentlicher Kinderschutz (Privatdozent Dr. H. Neumann in Berlin). E.-Pr. M. 7,—, S.-Pr. M. 4,80.

BAND VIII wird bis Ende 1896 vollständig: Gewerbehygiene.

Allgemeiner Teil: *Allgemeine Gewerbehygiene und Fabrikgesetzgebung (Dr. Roth, Reg.- u. Med.-Rat in Oppeln). — **Bereits erschienen.**

*Fürsorge für Arbeiterinnen und deren Kinder (Frl. Dr. Agnes Bluhm). — **Bereits erschienen.**

*Maschinelle Einrichtungen gegen Unfälle (Prof. Kraft in Brünn). E.-Pr. M. 6,—. S.-Pr. M. 4,50.

*Die Lüftung der Werkstätten (Prof. Kraft in Brünn).

Spezieller Teil: 1) Hygiene der Berg- und Tunnelarbeiter.

*a) Technische Abschnitte (Bergrat Meissner im preußischen Handelsministerium in Berlin). — **Bereits erschienen.**

*b) Medizinische Abschnitte (San.-Rat Dr. Füller in Neunkirchen). E.-Pr. M. 9,—. S.-Pr. M. 7,—.

*2) Hygiene der Hüttenarbeiter (Bergassessor Saeger in Friedrichshütte).

*3) Hygiene der chemischen Großindustrie.

*a) Medizinalstatistische Einleitung (Med.-Rat Dr. Roth in Oppeln). — **Bereits erschienen.**

*b) Anorganische Betriebe, namentlich anorganische Säuren und deren Salze. (Privatdoz. Dr. Heinzerling in Darmstadt). — **Bereits erschienen.**

*c) Bearbeitung des Phosphors (Oberstabsarzt Dr. Helbig in Dresden). — **Bereits erschienen.**

*d) Organische Betriebe (Dr. F. Goldschmidt in Nürnberg und Dr. Th. Weyl in Berlin). — **Bereits erschienen.**

*4) Hygiene der Glasarbeiter und Spiegelbeleger (Phys. Dr. Schäfer in Danzig). — **Im Erscheinen.**

*5) Hygiene der Ziegelarbeiter, Thonwarenarbeiter und Porzellanarbeiter (Direktor Dr. Sonne in Darmstadt). — **Im Erscheinen.**

*6) Hygiene der Steinmetzen und Maurer (Dr. med. Th. Sommerfeld in Berlin). — **Im Erscheinen.**

*7) Hygiene der Textilindustrie (Dr. Netolitzky, Sekretär im k. k. österr. Ministerium des Innern). — **Im Erscheinen.**

*8) Hygiene der Tabakarbeiter (Grhrzgl. bad. Fabrikinspektor Schellenberg in Karlsruhe). — **Bereits ersch.** E.-P. M. 1,80. S.-P. M. 1,20.

*9) Hygiene der Bäckereien (Dr. Zadek in Berlin). — **Bereits ersch.** E.-P. M. 1,80. S.-P. M. 1,20.

BAND IX: Aetiologie und Prophylaxe der Infektionskrankheiten.

Bakteriologie und Epidemiologie der Infektionskrankheiten (Prof. Weichselbaum in Wien).

Immunität und Schutzimpfung (E. Metschnikoff in Paris).

Desinfektion und Prophylaxe der Infektionskrankheiten (der Herausgeber).

BAND X: Ergänzungsband.

Alkoholismus (Dr. Leppmann in Berlin).

Hygiene der Prostitution (Prof. Neisser in Breslau).

Die mit einem * bezeichneten Manuskripte liegen entweder bereits gedruckt vor oder sind in den Händen des Herrn Herausgebers. Um ein rasches Erscheinen des Werkes herbeizuführen, wird gleichzeitig an mehreren Bänden gedruckt und die Ausgabe derselben je nach Vollendung des Druckes eines jeden Abschnittes oder einer Abteilung erfolgen. Grössere Abschnitte werden stets eine besondere Lieferung bilden, deshalb werden die Lieferungen in verschiedenem Umfange und zu verschiedenen Preisen erscheinen; der Preis des vollständigen Werkes wird sich nach dem Umfange richten, den Betrag von M. 90 aber keinesfalls übersteigen.

Die bereits erschienenen Abschnitte des Werkes können von jeder Buchhandlung zur Ansicht geliefert werden.

Bestellungen auf das „Handbuch der Hygiene“ nimmt eine jede Sortimentsbuchhandlung Deutschlands und des Auslandes entgegen.

Frommannsche Buchdruckerei (Hermann Pohle) Jena. — 1577